

In Gedenken  
meiner lieben Mutter

**Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität  
von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor - Ingenieur

an der Fakultät Bauingenieurwesen der  
Bauhaus – Universität Weimar

vorgelegt von  
Abdussaljamov Bachtijor Abdussamatowitsch  
aus Taschkent (Republik Usbekistan)

Weimar

Gutachter:                   1. Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark  
                                  2. Prof. Dr. habil. H.-U. Hummel  
                                  3. Prof. Dr. rer. nat. A. Wolter

Tag der Disputation:       4. April 2003

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstanden in den Jahren 1998 bis 2002 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Doktorand an der Bauhaus-Universität Weimar und in der Firma Gebrüder Knauf Westdeutsche Gipswerke. Die experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Zentrallaboratorium Forschung und Entwicklung der Firma Knauf und im Gipslabor des F. A. Finger-Instituts für Baustoffkunde durchgeführt.

Wissenschaftlich betreut wurde diese Arbeit von Herrn Prof. Dr. habil. H.-U. Hummel, von Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark und von Herrn Dr.-Ing. H.-B. Fischer.

Herrn Prof. Stark und Herrn Prof. Hummel bin ich für die Bereitstellung des Themas, für Ihre Betreuung und Förderung der Arbeit durch Diskussion und Ratschlag sowie für die Hilfe bei der Suche nach finanzieller Unterstützung sehr dankbar. Herrn Dr. Fischer danke ich besonders für zahlreiche wertvolle Hinweise, seine außergewöhnliche Hilfsbereitschaft und die erwiesene Hilfe bei der Niederschrift der Arbeit.

Dem Geschäftsführer und dem Betriebsleiter der Firma Knauf Gips KG Satteldorf Herrn Birkmüller und Herrn Franz Henke bin ich sehr verbunden für die finanzielle Unterstützung (das Industriestipendium der Firma Knauf Gips KG Satteldorf) und für die dankenswerte Weise Bereitstellung der Produktionslinie zur Versuche im Großmaßstab.

Mein Dank gilt auch dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für das Jahresstipendium, mit dessen Hilfe der Beginn dieser Arbeit zunächst ermöglicht wurde.

Bei Herrn Prof. Dr. habil. Wolfgang Hiller und seinen Doktoranden möchte ich mich für die freundliche Unterstützung bei der Anfertigung der zahlreichen Rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen besonders herzlich bedanken.

Mein aufrichtiger Dank gilt allen Mitarbeitern der Bauhaus-Universität Weimar und der Firma Gebrüder Knauf Westdeutsche Gipswerke sowie der Firma Knauf Gips KG Satteldorf, die durch ihre gute Zusammenarbeit und die große Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders bedanke ich mich bei:

- Herrn Dr. Lothar Scheller für die herzliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis und die sehr gute Unterstützung meiner Arbeit.
- Herren Hans-Rudolf Stöbel, Herbert Ruf, Jürgen Martin, Gosbert Grebner, Hilmar Wirth, Dietmar Stich und Axel Kohler für die fachliche Unterstützung, die kritischen Anmerkungen und Diskussionen bei der Versuchsdurchführung.
- der Kolleginnen Frau Nina Krawtschenko und Frau Irina Olejnik für Ihren mentalen Beistand während der schwierigen Phasen meiner Arbeit.
- der Familie Arnold und bei der Familie Krawtschenko für die nette Aufnahme in Ihrem Haus und für die vielseitige Hilfe während meines Aufenthalts in Iphofen.

Ferner danke ich dem Bachrom (Tulaganov Junior) und dem Herrn Dr. Ch. Burzik, den Herrn Dr. A. Tulaganov und Herrn Prof. I. Kasimov sowie den Herrn Prof. B. Askarov und Herrn Prof. N. Samigov für ihre Unterstützung.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern und meinen lieben Geschwistern, die mir mein Studium und den Aufenthalt in Deutschland ermöglichten und mich stets mental unterstützt haben.

Weimar, den 24.01.2003

B. Abdussaljamov

Es ist nicht genug zu wissen,  
man muß auch anwenden;  
es ist nicht genug zu wollen,  
man muß auch tun.

Johann Wolfgang von Goethe  
(1749-1832)

# INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                                         | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I Einleitung und Problemstellung.....                                                                   | 1     |
| II Literaturübersicht.....                                                                              | 4     |
| 2.1 <i>Geschichtliches</i> .....                                                                        | 4     |
| 2.2 <i>Vorkommen und Rohstoffe</i> .....                                                                | 4     |
| 2.2.1 Naturgips.....                                                                                    | 4     |
| 2.2.2 Technischer Gips.....                                                                             | 6     |
| 2.3 <i>Physikalische und chemische Eigenschaften</i> .....                                              | 8     |
| 2.3.1 Phasen im System $\text{CaSO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ .....                                       | 8     |
| 2.3.2 Die Kristallstrukturen von $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n 0-0,03; 0,5; 0,6; 2)..... | 10    |
| 2.4 <i>Der Brennprozess von Calciumsulfatbindemitteln</i> .....                                         | 15    |
| 2.5 <i>Hydratation von Gips</i> .....                                                                   | 17    |
| 2.6 <i>Teilchenzerfall (Kornzerfall) vom Calciumsulfat-Halbhydrat im Wasser</i> .....                   | 19    |
| III Charakterisierung der verwendeten Ausgangsstoffe.....                                               | 26    |
| IV Angewandte Untersuchungsmethoden.....                                                                | 36    |
| 4.1 <i>Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen</i> .....                                       | 36    |
| 4.2 <i>Spezielle Untersuchungsmethoden</i> .....                                                        | 36    |
| 4.3 <i>Bestimmung des Kornzerfalles</i> .....                                                           | 42    |
| 4.4 <i>Realisierung der Stuckgipsalterung</i> .....                                                     | 46    |
| V Herstellung von Stuckgips unter Laborbedingungen.....                                                 | 47    |
| 5.1 <i>Der Technikumskocher</i> .....                                                                   | 47    |
| 5.2 <i>Übersicht über die durchgeführten Laboruntersuchungen</i> .....                                  | 49    |
| 5.3 <i>Die Herstellung von nicht aridisierten Stuckgipsen</i> .....                                     | 50    |
| 5.3.1 Thermische Messungen mittels TG-, DTG- und DSC-Technik.....                                       | 52    |
| 5.3.2 Charakterisierung der erbrannten Stuckgipse.....                                                  | 56    |
| 5.3.3 Einfluss der Ausgangsstoffe auf die Kornstabilität von Stuckgips.....                             | 58    |
| 5.3.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.....                                                     | 62    |
| 5.3.4.1 Veränderungen während der Entwässerung von Dihydrat.....                                        | 62    |
| 5.3.4.2 Auswirkungen eines kurzzeitigen Wasserkontaktes auf Stuckgipse.....                             | 66    |
| 5.3.5 Einfluss der künstlichen Alterung auf die Kornstabilität von unbehandelten Stuckgipsen.....       | 70    |
| 5.3.6 Einfluss der natürlichen Alterung auf die Kornstabilität von unbehandelten Stuckgipsen.....       | 75    |
| 5.3.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.....                                                     | 84    |

|       |                                                                                                |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| VI    | Aridisierung im Laborkocher.....                                                               | 91  |
| 6.1   | <i>Beschreibung des Verfahrens zur Aridisierung.....</i>                                       | 93  |
| 6.2   | <i>Charakterisierung der mit <math>\text{CaCl}_2</math>-Lösung behandelten Gipsen.....</i>     | 93  |
| 6.3   | <i>Beschreibung der Herstellungsbedingungen.....</i>                                           | 95  |
| 6.4   | <i>Charakterisierung der aridisierten Stuckgipse.....</i>                                      | 98  |
| 6.5   | <i>Einfluss der Aridisierung auf die Kornstabilität von Stuckgips.....</i>                     | 101 |
| 6.6   | <i>Einfluss der Alterung auf die Kornstabilität von aridisierten Stuckgipsen....</i>           | 106 |
| 6.6.1 | Künstliche Alterung.....                                                                       | 106 |
| 6.6.2 | Natürliche Alterung.....                                                                       | 111 |
| 6.6.3 | Vergleich künstliche und natürliche Alterung.....                                              | 119 |
| 6.6.4 | Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.....                                                  | 122 |
| 6.7   | <i>Einfluss der <math>\text{CaCl}_2</math>-Menge auf die Kornstabilität von Stuckgips.....</i> | 122 |
| VII   | Untersuchungen unter Produktionsbedingungen.....                                               | 133 |
| 7.1   | <i>Aridisierung.....</i>                                                                       | 135 |
| 7.2   | <i>Einfluss von Brennregime (Ablasstemperatur).....</i>                                        | 136 |
| 7.3   | <i>Einfluss der Gipskühlung.....</i>                                                           | 137 |
| 7.3.1 | Gipskühlbucht.....                                                                             | 137 |
| 7.3.2 | Gipskühler.....                                                                                | 141 |
| 7.4   | <i>Alterung von Stuckgips im Vormischer.....</i>                                               | 144 |
| VIII  | Zusammenfassung.....                                                                           | 146 |
| IX    | Literaturverzeichnis.....                                                                      | 153 |
|       | Anlage.....                                                                                    | 157 |

## Verwendete Symbole und Abkürzungen

### Chemische Verbindungen

|                                                      |                          |
|------------------------------------------------------|--------------------------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$           | Calciumsulfat-Dihydrat   |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$         | Calciumsulfat-Subhydrat  |
| $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | Calciumsulfat-Halbhydrat |
| $\text{CaSO}_4$                                      | Anhydrit                 |
| $\text{CaCO}_3$                                      | Calciumcarbonat          |
| $\text{MgCO}_3$                                      | Magnesiumcarbonat        |
| $\text{SiO}_2$                                       | Quarz                    |
| $\text{CaMg}(\text{CO}_2)$                           | Dolomit                  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                              | Aluminiumoxid            |
| $\text{CaCl}_2$                                      | Calciumchlorid           |

### Phasen von Gips

|                 |                                              |
|-----------------|----------------------------------------------|
| DH              | Calciumsulfat-Dihydrat                       |
| $\beta$ -HH     | Beta-Calciumsulfat-Halbhydrat                |
| $\alpha$ -HH    | Alfa-Calciumsulfat-Halbhydrat                |
| $\beta$ -A III  | Beta-Anhydrit III (leichtlöslicher Anhydrit) |
| $\alpha$ -A III | Alfa-Anhydrit III (leichtlöslicher Anhydrit) |
| A II,s          | Anhydrit IIs (schwerlöslicher Anhydrit)      |

### Kenngrößen für Gips

|             |                                                                    |
|-------------|--------------------------------------------------------------------|
| $R^\circ$   | Reinheitsgrad des Rohgipses, %                                     |
| KW          | Kristallwassergehalt, %                                            |
| WGW         | Wasser-Gips-Wert                                                   |
| VB          | Versteifungsbeginn, min                                            |
| VE          | Versteifungsende, min                                              |
| BET-Wert    | spezifischer Oberflächenwert nach BET, $\text{m}^2/\text{g}$       |
| Blaine-Wert | spezifischer Oberflächenwert nach Blaine, $\text{cm}^2/\text{g}$   |
| D 50-Wert   | mittlerer Korndurchmesser (aus der Körnungsanalyse), $\mu\text{m}$ |
| BET         | Adsorption nach Brunauer, Emmett und Teller                        |

Geräte zu Oberflächencharakteristik

|      |                                                                    |
|------|--------------------------------------------------------------------|
| ESEM | Environmental Scanning Electron Microscope,<br>Elektronenmikroskop |
| REM  | Rasterelektronenmikroskop                                          |
| AFM  | Atomic Force Microscope, Raster-Kraft-Mikroskop                    |

Thermische Untersuchungen

|           |                                                                        |
|-----------|------------------------------------------------------------------------|
| TG        | Thermogravimetrie                                                      |
| DTA       | Differenzthermoanalyse                                                 |
| DTG       | Derivative Thermogravimetrie                                           |
| DSC       | Differential Scanning Calorimetry,<br>Dynamische Differenzkalorimetrie |
| REA-Gips  | Rauchgas-Entschwefelungsanlagen-Gips                                   |
| r. L.     | relative Luftfeuchtigkeit, %                                           |
| VM-Wasser | Vormischerwasser                                                       |
| GKP-Werk  | Gipskartonplatten-Werk                                                 |
| GFP-Werk  | Gipsfaserplatten-Werk                                                  |

Zerfallsfaktoren und Zerfallsvermögen

|                           |                                                                |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------|
| ZF <sub>Di</sub> (Blaine) | Zerfallsfaktor nach der Blaine-Oberfläche bei Dispergierung,   |
| ZF <sub>De</sub> (Blaine) | Zerfallsfaktor nach der Blaine-Oberfläche bei Desintegrierung, |
| ZF <sub>Di</sub> (BET)    | Zerfallsfaktor nach der BET-Oberfläche bei Dispergierung,      |
| ZF <sub>De</sub> (BET)    | Zerfallsfaktor nach der BET-Oberfläche bei Desintegrierung,    |
| ZV <sub>Di</sub>          | Zerfallsvermögen auf Basis der D 50-Werte bei Dispergierung,   |
| ZV <sub>De</sub>          | Zerfallsvermögen auf Basis der D 50-Werte bei Desintegrierung, |



Verwendete Dihydrate

|               |                                                                           |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Naturgips 1   | Rohsteinmehl aus Satteldorf <sup>*)</sup>                                 |
| Naturgips 2   | Rohsteinmehl aus Hagenhof <sup>*)</sup>                                   |
| REA-Gips      | Rohgips aus Mannheim                                                      |
| Mischgips 1   | Naturgips Hagenhof (80 %) + REA-Gips aus Mannheim (20 %)                  |
| Mischgips 2   | Naturgips Hagenhof (50 %) + REA-Gips aus Mannheim (50 %)                  |
| Naturgips 1.1 | Rohsteinmehl aus Satteldorf <sup>*)</sup> ohne CaCl <sub>2</sub>          |
| Naturgips 1.2 | Rohsteinmehl aus Satteldorf <sup>*)</sup> mit 0,1 Gew.% CaCl <sub>2</sub> |
| Naturgips 1.3 | Rohsteinmehl aus Satteldorf <sup>*)</sup> mit 0,2 Gew.% CaCl <sub>2</sub> |
| Naturgips 1.4 | Rohsteinmehl aus Satteldorf <sup>*)</sup> mit 0,4 Gew.% CaCl <sub>2</sub> |

<sup>\*)</sup> Gipsvorkommen der KNAUF Gips KG im Raum Crailsheim

unbehandelte Stuckgipse

|                                 |                                                                                                                                                 |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Orig. [unb.]                    | Stuckgips-Original (Stuckgips unaridisiert)                                                                                                     |
| nach Des. [unb.]                | Stuckgips nach Desintegrierung (Stuckgips unaridisiert)                                                                                         |
| nach k.Alt. [unb.]              | Stuckgips nach künstlicher Alterung (Stuckgips unaridisiert)                                                                                    |
| nach k.Alt./Des. [unb.]         | Stuckgips nach künstlicher Alterung und nach Desintegrierung (Stuckgips unaridisiert)                                                           |
| nach n.Alt. [unb.]              | Stuckgips nach natürlicher Alterung (Stuckgips unaridisiert)                                                                                    |
| nach n.Alt./Des. [unb.]         | Stuckgips nach natürlicher Alterung und nach Desintegrierung (Stuckgips unaridisiert)                                                           |
| ZF „unb./De“ (BET)              | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach Desintegrierung, berechnet nach der BET-Oberfläche (Stuckgips unaridisiert)                                   |
| ZF „unb./De“ (Blaine)           | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach Desintegrierung, berechnet nach der Blaine-Oberfläche (Stuckgips unaridisiert)                                |
| ZV „unb./De“                    | Zerfallsvermögen von Stuckgips, berechnet nach der D 50-Werte (Stuckgips unaridisiert)                                                          |
| ZF unb./nach k.Alt.-De (BET)    | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach künstlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der BET-Oberfläche, (Stuckgips unaridisiert)    |
| ZF unb./nach k.Alt.-De (Blaine) | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach künstlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der Blaine-Oberfläche, (Stuckgips unaridisiert) |
| ZV unb./nach k.Alt.-De          | Zerfallsvermögen von Stuckgips nach künstlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der D 50-Werte, (Stuckgips unaridisiert)      |

|                                            |                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ZF <sub>unb./nach n.Alt./De</sub> (BET)    | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach natürlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der BET-Oberfläche, (Stuckgips unaridisiert)    |
| ZF <sub>unb./nach n.Alt./De</sub> (Blaine) | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach natürlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der Blaine-Oberfläche, (Stuckgips unaridisiert) |
| ZV <sub>unb./nach n.Alt./De</sub>          | Zerfallsvermögen von Stuckgips nach natürlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der D 50-Werte, (Stuckgips unaridisiert)      |

### aridisierte Stuckgipse

|                                             |                                                                                                                                               |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Orig. [arid.]                               | Stuckgips-Original (Stuckgips aridisiert)                                                                                                     |
| nach Des. [arid.]                           | Stuckgips nach Desintegrierung (Stuckgips aridisiert)                                                                                         |
| nach k.Alt. [arid.]                         | Stuckgips nach künstlicher Alterung (Stuckgips aridisiert)                                                                                    |
| nach k.Alt./Des. [arid.]                    | Stuckgips nach künstlicher Alterung und nach Desintegrierung (Stuckgips aridisiert)                                                           |
| nach n.Alt. [arid.]                         | Stuckgips nach natürlicher Alterung (Stuckgips aridisiert)                                                                                    |
| nach n.Alt./Des. [arid.]                    | Stuckgips nach natürlicher Alterung und nach Desintegrierung (Stuckgips aridisiert)                                                           |
| ZF „arid./De“ (BET)                         | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach Desintegrierung, berechnet nach der BET-Oberfläche (Stuckgips aridisiert)                                   |
| ZF „arid./De“ (Blaine)                      | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach Desintegrierung, berechnet nach der Blaine-Oberfläche (Stuckgips aridisiert)                                |
| ZV „arid./De“                               | Zerfallsvermögen von Stuckgips, berechnet nach der D 50-Werte (Stuckgips aridisiert)                                                          |
| ZF <sub>arid./nach k.Alt.-De</sub> (BET)    | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach künstlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der BET-Oberfläche, (Stuckgips aridisiert)    |
| ZF <sub>arid./nach k.Alt.-De</sub> (Blaine) | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach künstlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der Blaine-Oberfläche, (Stuckgips aridisiert) |
| ZV <sub>arid./nach k.Alt.-De</sub>          | Zerfallsvermögen von Stuckgips nach künstlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der D 50-Werte, (Stuckgips aridisiert)      |
| ZF <sub>arid./nach n.Alt./De</sub> (BET)    | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach natürlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der BET-Oberfläche, (Stuckgips aridisiert)    |
| ZF <sub>arid./nach n.Alt./De</sub> (Blaine) | Zerfallsfaktor von Stuckgips nach natürlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der Blaine-Oberfläche, (Stuckgips aridisiert) |
| ZV <sub>arid./nach n.Alt./De</sub>          | Zerfallsvermögen von Stuckgips nach natürlicher Alterung und nach Desintegrierung, berechnet nach der D 50-Werte, (Stuckgips aridisiert)      |

## I. Einleitung und Problemstellung

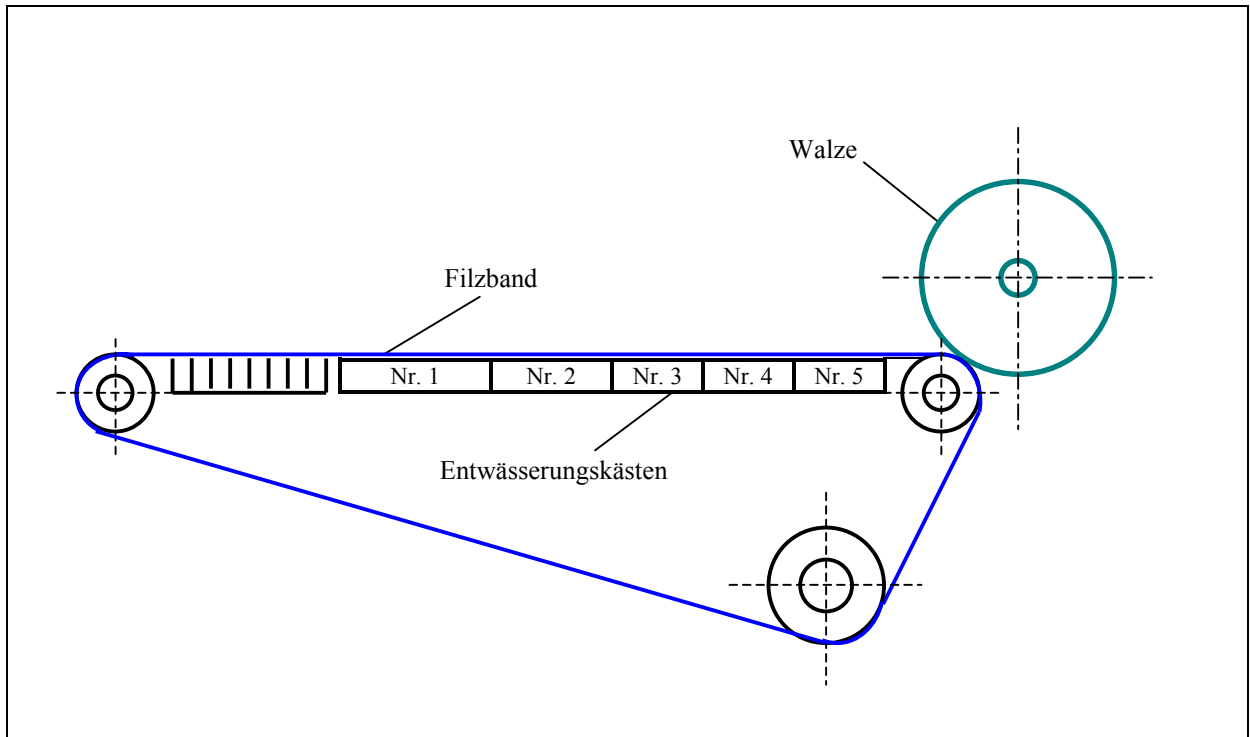
Aus Stuckgips, ein Calciumsulfatbindemittel auf der Basis von Halbhydrat in der  $\beta$  – Form mit geringen Anteilen an Anhydrit III, werden u.a. Bauplatten (Gipskarton- und Gipsfaserplatten), Zwischenwandbauplatten, Putze sowie Spezialprodukte für keramische Anwendungen produziert.

Voraussetzung für die Verfestigung von Stuckgipsen ist deren Hydratation. Chemisch gesehen kommt es dabei im Anmachwasser zur Umwandlung von Calciumsulfat-Halbhydrat zu Calciumsulfat-Dihydrat (Gips). Auf Grund der ca. 4fach größeren Löslichkeit des Halbhydrats entsteht infolge der Hydratationsreaktion eine bezüglich Dihydrat übersättigte Lösung, aus der der Gips in Form nadelförmiger Kristalle 'ausfällt'. Durch Verzahnung und mechanisches Verwachsen der Gipskristalle entsteht letztlich ein festes Gefüge. Zusatzstoffe und Zusatzmittel können zur Erzielung bestimmter verarbeitungstechnischer Kennwerte bzw. Festkörpereigenschaften beigegeben werden.

Durch die mechanische Beanspruchung bei den Zerkleinerungsprozessen sowie der thermischen Entwässerung sind die Stuckgips-Partikel mehr oder weniger stark texturiert, weisen Schwachstellen auf. Dadurch kommt es beim Kontakt mit dem Anmachwasser zu einem ebenfalls einen mehr oder minder ausgeprägten Teilchenzerfall („Würfelzucker-Effekt“). Bei diesem Kornzerfall, den man auch als hygro-mechanische Teilcheninstabilität bezeichnen kann, entstehen kleinere Stuckgips-Kristallite. Diese plötzliche Vergrößerung der Oberfläche der festen Phase hat negative Auswirkungen für die Verarbeitung des Bindemittelbreis. Sie bedingt einen erhöhten Wasserbedarfs zur Erzielung der erforderlichen Konsistenz bei der Fertigung von Gipsbauelementen (insbesondere Gipsbauplatten) und damit auch einem erhöhten Energieverbrauch beim Trocknungsprozeß.

Zur Herstellung qualitativ anspruchsvoller Gipsbauteile ist es unbedingt erforderlich, ein stabiles Verarbeitungsregime genau einzuhalten. Dies ist besonders dann gefährdet, wenn bereits einzelne Teilprozesse im Gipsbrei unkontrolliert ablaufen. So führt beispielsweise die hygro-mechanische Instabilität des Stuckgipses bei der Herstellung von Gipsfaserplatten nach dem Flow-on-Wickelwalzenverfahren mit Vakuum-Entwässerung (Abb. 1) zum „Zusetzen“ des Filzbandes durch besonders feine Stuckgips-Kristallite. Dadurch verschlechtert sich die Entwässerung des Gipsfaservlieses und damit die Gleichmäßigkeit bei der Vergautschung auf der Wickelrolle. Dies führt während der Produktion beim Aufwickeln und Durchtrennen der Roh-

platte an der Walze zu Problemen. Spezifisch für das Flow-on-Wickelwalzverfahren kann der Kornzerfall damit zu einem produktionslimitierenden Faktor werden. Aus diesem Grunde muß der Kornzerfall von Stuckgipsen auf ein Mindestmaß reduziert werden.



**Abb. 1:** Skizze → der Flow-on-Wickelwalzenprozess

In diesem Zusammenhang ist zu klären, inwieweit unterschiedliche Entstehungsbedingungen eines Naturgipses Auswirkung auf die Kornstabilität eines Stuckgipses haben. Andererseits haben verschiedene Untersuchungen bereits gezeigt, dass die Herstellungs- und Lagerungsbedingungen eines Stuckgipses einen wesentlichen Einfluss auf verschiedene Verarbeitungseigenschaften (Wasseranspruch, Verarbeitungszeiten) haben. Hierfür könnten auch Veränderungen der Kornstabilität mit ursächlich sein.

Deshalb sollte der Kornzerfall im Zusammenhang mit dem Prozess der Stuckgipsalterung sowie modifizierter Entwässerungsbedingungen gesehen werden.

Unter ‘Alterung’ versteht man dabei die Stabilisierung der Verarbeitungseigenschaften durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf das Bindemittel, die insbesondere zu einem Abbau des A III – Gehaltes führt.

Durch die Zugabe hygroskopischer Salze vor dem Entwässerungsprozess (Aridisierung) kommt es zu erhöhten Wasserdampfpartialdrücken im Brennaggregat (z.B. Gipskocher). Die so hergestellten Stuckgipse zeichnen sich durch stabile Verarbeitungseigenschaften über einen längeren Zeitraum aus, ohne dass die Ursachen hierfür bisher detailliert beschrieben wurden.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die hygro-mechanische Teilcheninstabilität detailliert zu beschreiben, deren Abhängigkeit von verschiedenen Einflussfaktoren aufzuzeigen sowie ihre Auswirkungen zu minimieren.

In einzelnen gilt es insbesondere Antwort auf folgende Fragestellungen zu finden:

- Welche Prüfmethoden eignen sich zur Beschreibung des Kornzerfalles?
- Wie kann der Kornzerfall quantitativ erfaßt werden?
- Wie können Stuckgipse effektiv ‘gealtert’ werden?
- Führt die Stuckgipsalterung zu einer verbesserten hygro-mechanischen Stabilität?
- Welche Auswirkungen hat eine Aridisierung auf die Kornstabilität von Stuckgipsen?
- Gibt es weitere Ursachen für die hygro-mechanischen Instabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat?
- Lassen sich die Erkenntnisse im Produktionsmaßstab umsetzen?

## II. Literaturübersicht

### 2.1 Geschichtliches

Als „Gips“ werden im Sprachgebrauch und in der Mineralogie der in der Natur vorkommende „Gipsstein“ bzw. „Chemiegips“ sowie „der gebrannte Gips“ und „der abgebundene Gips“ bezeichnet [1]. Diese deutsche Bezeichnung des Calciumsalzes der Schwefelsäure mit zwei Molekülen Wasser ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) stammt vermutlich aus dem Mittelgriechischen Wort „gyp-sos“ [2].

Gips wurde bereits in der Jungsteinzeit und im Altertum als Bau- und Mörtelstoff verwendet. Die Verarbeitung des Gipses war schon bei den Völkern Kleinasiens bekannt und kam über Ägypten, Griechenland und das Römische Reich nach Mitteleuropa. Im frühen Mittelalter wurde Gips in Deutschland als Mörtel für Mauern und Bauten verwendet. Erste wissenschaftliche Grundlagen der Gipstechnologie wurde vom französischen Chemiker *LAVOISIER* im Jahre 1765 beschrieben [3].

Es ist anzumerken, dass die Bezeichnung „Gips“ in der Antike sowohl für das Mineral Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) als auch für den Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und den gebrannten Gips (Calciumsulfat-Halbhydrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) angewendet wurde. Auf Grund der gemeinsamen Farblosigkeit hat man damals diese unterschiedlichen chemischen Verbindungen mit ihren unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften für ein und dasselbe Material gehalten. Die falsche Bezeichnung der Antike für die hydrationsfähigen Calciumsulfate (Dehydrationsprodukte aus Gips) hat sich bis in die heutige Zeit im allgemeinen Sprachgebrauch erhalten. Für die Bindemittel, die aus hydrationsfähigen Calciumsulfaten bestehen, ist aus heutiger Sicht der Begriff Gipsbinder, besser noch Calciumsulfatbinder, zu verwenden [4].

### 2.2 Vorkommen und Rohstoffe

#### 2.2.1 Naturgips

Gips entstand vor über 200 Millionen Jahren bei der Verdunstung von abgeschnürten bzw. teilabgeschnürten Meeresteilen.

Dort, wo Meerwasser in flache Becken nachfliessen konnte, entstanden Vorkommen des Minerals von großen Mächtigkeiten. Dieser Vorgang dominiert vor allem in der geologischen Formation des Perms. Hier entstand der Zechsteingips.

In den Bereichen mit einer Abschnürung von Meeresarmen, konnten sich Lagerstätten mit geringerer Mächtigkeit entwickeln. Diese Lagerstätten bezeichnen wir heute als Keupergipse, die aus der geologischen Epoche der Trias stammen.

In Deutschland finden sich Gipsgesteine des Zechsteins vor allem im Norden, während Muschelkalk- und Keupergips weitgehend auf Süddeutschland beschränkt sind.

Bedingt durch die geologische Vorgeschichte unterscheiden sich die Gipsgesteine in ihrem Reinheitsgrad sowie in ihrer Farbe und in ihrem Gefüge [5].

Zu den natürlichen Verunreinigungen zählen jene Verbindungen, die während der Entstehung des Gipsgesteines aus ehemaligen Meeren abgeschieden wurden, wie z. B. Kalkstein, Dolomit, Tone und gelegentlich auch Quarz, Bitumen und verschiedene Salze.

Es gibt Gipsgesteine mit feinkörnigem Gefügebau (genannt „körniger Gips“), mit spätigem, blättrigem Gefügebau (genannt „Marienglasgips“), mit kompakten faserigen Aggregaten (genannt „Fasergips“) und solche mit kompakter, durchscheinender Struktur (genannt Felsengips oder Porphyrgips).

Die natürlichen Gipslagerstätten werden überwiegend im Tagebaubetrieb abgebaut. Dazu wird das kompakte Gipsgestein zumeist durch Sprengung abgeschossen. Das felsige Gestein wird vor und/oder nach dem Transport zum Gipswerk mittels Brecher und Mahlanlagen in bestimmte Kornklassen aufbereitet.

### 2.2.2 Technischer Gips

Neben natürlichen Gipsvorkommen fällt  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auch bei zahlreichen grossindustriellen Verfahren als Nebenprodukt an [6].

#### Phosphogips

Der sogenannte Phosphogips entsteht bei der Herstellung von Phosphorsäure aus Rohphosphat und Schwefelsäure. Phosphogips enthält zahlreiche Verunreinigungen und muss vor der Verwendung aufwendig gereinigt werden. Er ist daher aus wirtschaftlichen Gründen als Rohstoff für die Gipsindustrie meist ohne Bedeutung.



#### Fluoroanhydrit (Flußsäure-Anhydrit)

Fluoroanhydrit entsteht bei der großtechnischen Herstellung von Flusssäure aus Calciumfluorid. Dieses Produkt unterliegt bestimmten qualitativen Schwankungen und ist daher heute von untergeordneter Bedeutung.



#### Titanogips

Große Mengen an technischem Calciumsulfat fallen auch bei der Herstellung von Titandioxid,  $\text{TiO}_2$ , an.  $\text{TiO}_2$  ist heute das am häufigsten verwendete Weißpigment, vor allem wegen seines außergewöhnlich hohen Brechungsindex. Die Titanogipse bilden meist große flache Kristalle, weshalb ein Einsatz nur durch eine aufwendige Nachbehandlung möglich ist. Außerdem hat das Calciumsulfat dieser Herkunft wegen erheblich störender Verunreinigungen und hoher Feuchtigkeitsgehalte bisher nur geringe technische Bedeutung erlangt.





### Rauchgas-Entschwefelungsanlagen-Gips (REA-Gips)

Bei der Verbrennung von Kohle, Öl und Gas entsteht neben dem Hauptverbrennungsprodukt Kohlendioxid,  $\text{CO}_2$ , stets auch Schwefeldioxid,  $\text{SO}_2$ . Während Kohlendioxid heute mit einem Anstieg der Umgebungstemperatur in Verbindung gebracht wird (Treibhauseffekt), reagiert  $\text{SO}_2$  mit dem in der Luft gelösten atmosphärischen Wasser zu Schwefelsäure (saurer Regen).

Während im ungereinigten Rauchgas ein Gehalt von  $800 - 1.200 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  enthalten ist, kann dieser Wert bis auf ca.  $100 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$  durch eine nasse Rauchgaswäsche gesenkt werden. Dazu leitet man die Rauchgase durch Wäscher, die feinteiligen Kalkstein oder Kalhydrat (aufgeschlämmt mit Wasser) enthalten.

Das im Rauchgas enthaltene Schwefeldioxid reagiert im Wäscher unter Bildung von Gips und wird dadurch fast vollständig aus dem Rauchgas entfernt.

Der gebildete feinteilige Gips kann durch Zentrifugen abgetrennt werden. Danach erfolgt mehrfache Nasswäsche und schließlich Entfernung des überschüssigen Wassers.



Die deutsche Kraftwerksindustrie stellt heute der Gipsindustrie einen REA-Gips zur Verfügung, der allen Anforderungen an Reinheit und Unbedenklichkeit genügt und somit direkt, also ohne weitere Aufbereitungsschritte, für die Herstellung von Bindemitteln eingesetzt werden kann.

Im Jahre 1995 betrug der Gesamtverbrauch an  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in der BRD 9.283.000 t, wovon 3.218.000 t auf den Einsatz von REA-Gips entfielen. D. h., dass 6.065.000 t Gips aus natürlichen Lagerstätten gewonnen und verarbeitet wurden [6]. Man erkennt also, dass trotz eines steigenden Anfalls von REA-Gips der Abbau natürlicher Lagerstätten zwingend notwendig ist.

## 2.3 Physikalische und chemische Eigenschaften

Der Grund für die industrielle Verwendung von Gips als Bindemittel liegt in seiner Fähigkeit unter Temperatureinfluss (beim Erhitzen) zu entwässern. Dabei entsteht ein kristallwasserärmeres (Calciumsulfathalbhydrat) oder ein kristallwasserfreies (Anhydrit) Calciumsulfat. Dieses Entwässern wird als Calcinierung oder Dehydratation bezeichnet. Die Umkehrung dieses Prozesses, also der Übergang des abbindefähigen Entwässerungsproduktes mit Wasser in den ursprünglichen Zustand (abgebundener Gips, Dihydrat), wird Rehydratation genannt [7].

### Dehydratation



### Rehydratation



<sup>\*)</sup> Korrekte Formulierung der Wärmetönung:  $-\Delta H$

#### 2.3.1 Phasen im System $\text{CaSO}_4 / \text{H}_2\text{O}$

Im System  $\text{CaSO}_4 / \text{H}_2\text{O}$  existieren folgende fünf verschiedene Phasen: Calciumsulfat-Dihydrat (genannt Dihydrat), Calciumsulfat-Halbhydrat (genannt Halbhydrat), Anhydrit III, Anhydrit II und Anhydrit I [7]. Vier dieser Phasen, Dihydrat, Halbhydrat und Anhydrit III sowie Anhydrit II können bei normalen Druck- und Temperaturverhältnissen auftreten, wobei das Dihydrat unter normalen atmosphärischen Bedingungen (Druck, Feuchtigkeit und Temperatur  $<40^\circ\text{C}$ ) als einzige stabile Phase betrachtet werden kann. Die fünfte bekannte Phase Anhydrit I existiert nur bei Temperaturen über  $1180^\circ\text{C}$ .

Tabelle 1 enthält die Phasen des Systems  $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  mit den dazugehörigen wichtigen physikalischen und chemischen Kenngrößen.

**Tabelle 1:** Die Phasen des Systems  $\text{CaSO}_4 / \text{H}_2\text{O}$  und deren physikalisch-chemische Eigenschaften nach [8] mit Änderungen von Oetzel

| Phase<br>(Formel, Bezeichnung,<br>Gitterstruktur)                                                | Weitere Bezeichnungen                                                                                                      | Kristall-<br>wasser-<br>gehalt<br>(%) | Dichte<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | Mol-<br>masse<br>( $\text{g}/\text{mol}$ ) | Löslich-<br>keit in<br>Wasser<br>bei $20^\circ\text{C}$<br>( $\text{g}/100\text{ g-Lösung}$ ) | Entstehungs-<br>temperatur<br>in der<br>Technik<br>( $^\circ\text{C}$ ) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>Calciumsulfat-Dihydrat<br>monoklin                | Gips, Gipsstein,<br>Rohgips, Chemiegips,<br>abgebundener Gips                                                              | 20,92                                 | 2,31                                 | 172,17                                     | 0,21                                                                                          | < 40                                                                    |
| 2a $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$<br>$\beta$ -Calciumsulfat-Halbhydrat<br>monoklin  | $\beta$ -Halbhydrat, $\beta$ -Gips,<br>Stuckgips,<br>Plaster of Paris,<br>Niederbrandgips                                  | 6,21                                  | 2,619–<br>2,637                      | 145,15                                     | 0,88                                                                                          | 120–180<br>(trocken)                                                    |
| 2b $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$<br>$\alpha$ -Calciumsulfat-Halbhydrat<br>monoklin | $\alpha$ -Halbhydrat, $\alpha$ -Gips,<br>Autoklavengips                                                                    | 6,21                                  | 2,757                                | 145,15                                     | 0,67                                                                                          | 80–180<br>(naß)                                                         |
| 3 $\text{CaSO}_4$ III<br>Anhydrit III, lösl. Anhydrit<br>orthorhombisch                          | $\beta$ -Anhydrit III<br>$\beta$ -Anhydrit III'<br>$\alpha$ -Anhydrit III                                                  | 0                                     | 2,580                                | 136,14                                     | 0,67–0,88                                                                                     | 290 (trocken)<br>290 (trocken)<br>110 (naß)                             |
| 4 $\text{CaSO}_4$ II<br>Anhydrit II, unlösl. Anhydrit<br>orthorhombisch                          | Anhydrit, Anhydritstein,<br>Rohanhydrit, Chemie-<br>anhydrit, erbrannter Anhydrit,<br>Hochbrandgips, surcuit <sup>1)</sup> | 0                                     | 2,93–<br>2,97                        | 136,14                                     | 0,27                                                                                          | 300–900                                                                 |
| 5 $\text{CaSO}_4$ I<br>Anhydrit I<br>kubisch                                                     | Hochtemperaturanhydrit                                                                                                     | 0                                     | n. b.                                | 136,14                                     | —                                                                                             | —                                                                       |

<sup>1)</sup> Der erbrannte Anhydrit (Hochbrandgips, surcuit) entsteht abhängig von Korngröße, Temperatur und Verweilzeit, in mit Wasser unterschiedlich schnell reagierenden Bestandteilen. Diese werden definitionsgemäß in 3 Reaktionsstufen eingeteilt, die sich in ihrer Reaktivität gegenüber Wasser unterscheiden:  
 AII-s (schwerlöslicher Anhydrit), Entstehungstemp. 300–500°C, Rehydratationszeit mit Wasser: 1/2 h–3 d, pH-Wert 6;  
 AII-u (unlöslicher Anhydrit), Entstehungstemp. 500–700°C, Rehydratationszeit mit Wasser: 3–7 d, pH-Wert 6;  
 AII-E (Estrichgips), Entstehungstemp. > 700°C, Rehydratationszeit mit Wasser: > 3 d, pH-Wert 9

Das Calciumsulfat-Dihydrat ist das Ausgangsprodukt zur Herstellung von Bindemitteln und auch gleichzeitig das Endprodukt nach der Rehydratation (siehe Kap. 2.3, Gleichung 7-10). Die metastabilen Phasen Halbhydrat und Anhydrit III sowie der „erbrannte“ Anhydrit II entstehen bei der Dehydratation aus dem Dihydrat. Diese Phasen sind von technischer Bedeutung. Das Anhydrit I ist nur von akademischem Interesse und hat keine technische Bedeutung.

Das Halbhydrat kommt in zwei verschiedene Formen vor, die man als  $\beta$ -Halbhydrat und als  $\alpha$ -Halbhydrat bezeichnet. Diese beiden Formen des Halbhydrats unterscheiden sich in der Art

und Weise ihrer Herstellung (Brennbedingungen) und in ihren physikalischen Eigenschaften sowie in ihrem anwendungstechnischen Verhalten. Unter dem Mikroskop zeigt  $\beta$ -Halbhydrat flockige, zerklüftete Sekundärteilchen der ehemaligen Dihydrat-Körner oder -Kristalle.  $\alpha$ -Halbhydrat unterscheidet sich äusserlich von der  $\beta$ -Halbhydrat durch seine kompakten und gut ausgebildeten grossen Primärteilchen.

Die Anhydrit III – Phase, auch löslicher Anhydrit genannt, gibt es ebenfalls in  $\beta$ - und  $\alpha$ -Form. Sie entstehen unter vergleichbaren Herstellungsbedingungen und haben ähnliche Unterscheidungsmerkmale wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halbhydrat.

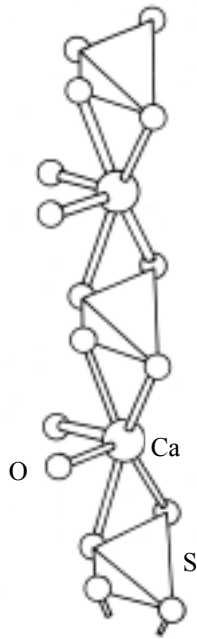
Anhydrit II entsteht bei höheren Temperaturen aus (natürlich oder technisch entstandenem) Dihydrat, Halbhydrat oder Anhydrit III und entspricht in seiner Zusammensetzung dem natürlich vorkommenden Anhydrit.

### 2.3.2 Die Kristallstrukturen von $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n = 0 - 0,03; 0,5; 0,6; 2$ )

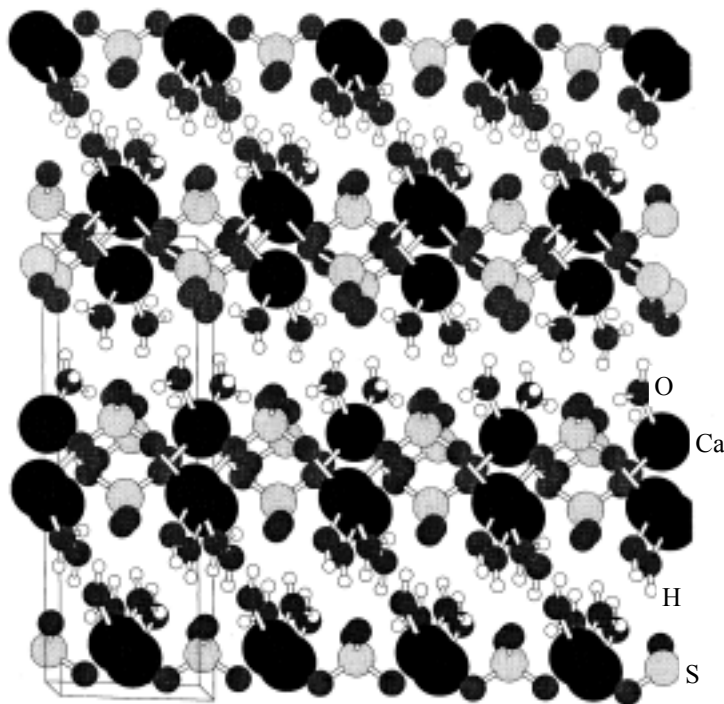
In den Strukturen der Phasen  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  mit  $n = 0 - 0,03; 0,5$  und  $0,6$  findet man als verbindendes Motiv Ketten der Konstitution  $\text{SO}_4 - \text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{Ca}$ , wobei die Tetraeder der Sulfationen über die Sauerstoffatome mit je zwei Ca-Kationen verbunden sind (Abb. 2).

Durch Kontakte zu benachbarten Ketten wird die Ca-Koordinationssphäre aufgeweitet, bei Anwesenheit von Kristallwasser ist auch dieses über Sauerstoff an Ca gebunden, wodurch Koordinationszahlen von 8 – 9 für Calcium realisiert werden.

Das Mineral Gips zeichnet sich durch eine ausgesprochene Schichtstruktur mit perfekter Spaltbarkeit parallel zu (010) aus. Die Schichtpakete werden durch Wasserstoffbrückenbindungen von 1,856 (2) und 1,941 (2) Å zusammengehalten (Abb. 3).

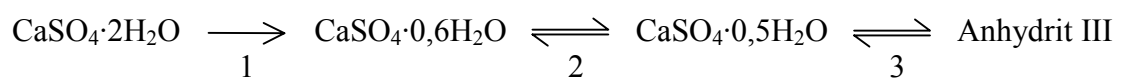


**Abb. 2:** Die Kettenstruktur der Calciumsulfate

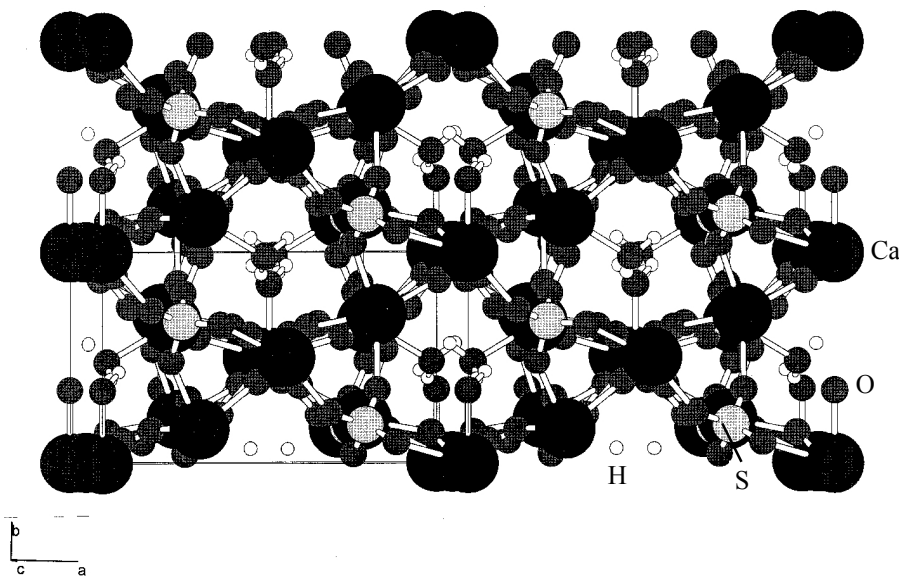


**Abb. 3:** Schichtstruktur des Gipses nach [9]

Zur Bindemittelherstellung werden aus Gips wasserärmere und wasserfreie Phasen hergestellt:



Nach [10] folgen dem Primärschritt, der irreversibel verläuft, zwei reversible Phasenumwandlungen 2, 3. Mittels Rietveld-Analysen konnten die Linienphasen  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$  und Anhydrit III gut charakterisiert werden [11]. In den Phasen durchziehen die Ca–SO<sub>4</sub>–Ca-Ketten die Struktur in der kristallographischen [001]-Richtung. Die Ketten sind dabei hexagonal angeordnet und bilden in den Zentren der Sechsecke durchgängige Kanäle (schlauchförmige Gebilde), die mit Wasser besetzt werden können. Diese Wassereinlagerung bzw. Auslagerung erfolgt ohne signifikanten Strukturumbau und ist daher reversibel.



**Abb. 4:** Die Bassanit-Struktur mit dem 'Schlauch-Motiv' nach [9]

In Anhydrit III sind die Kanäle nahezu unbesetzt, wobei unter Normalbedingungen eine geringfügige Besetzung entsprechend dem Wasserdampfpartialdruck der Atmosphäre möglich ist.

### Der Phasenübergang Gips → Bassanit

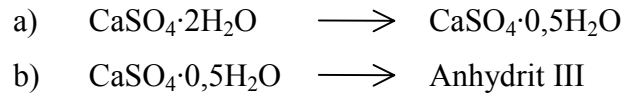
Gipskristalle sind häufig tafelig-flächig aufgebaut, wobei die (010)-Fläche dominiert. Dagegen ist Halbhydrat meist nadelförmig kristallisiert mit [001] als Wachstumsrichtung.

Von Oetzel wurde der Phasenübergang  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \Delta H_u$  im Temperaturbereich bis 200 °C als Funktion vom Wasserdampfpartialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  untersucht. Der resultierende Verlauf der Kurve kann mathematisch mit der Funktion

$$T = 40 \text{ °C} + 37(2) \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,123/8} \text{ °C/mbar}$$

beschrieben werden [10]. Demnach ist die Phasenumwandlung eindeutig irreversibel. Für die Hydratation von  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  zum Dihydrat ist demnach flüssiges Wasser zwingend erforderlich.

Der Verlauf der Dehydratisierungsreaktion lässt sich durch DTA-TG- sowie DSC-Messungen beschreiben, wobei die Auflösung in die beiden Stufen



meist nicht möglich ist.

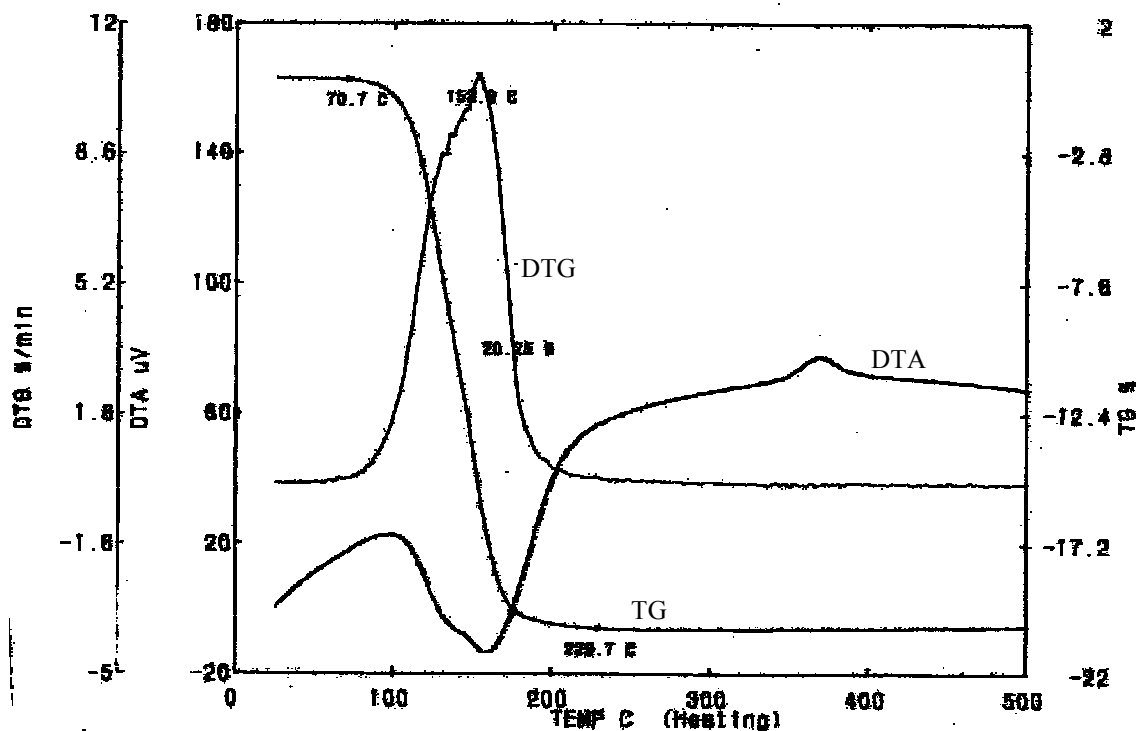
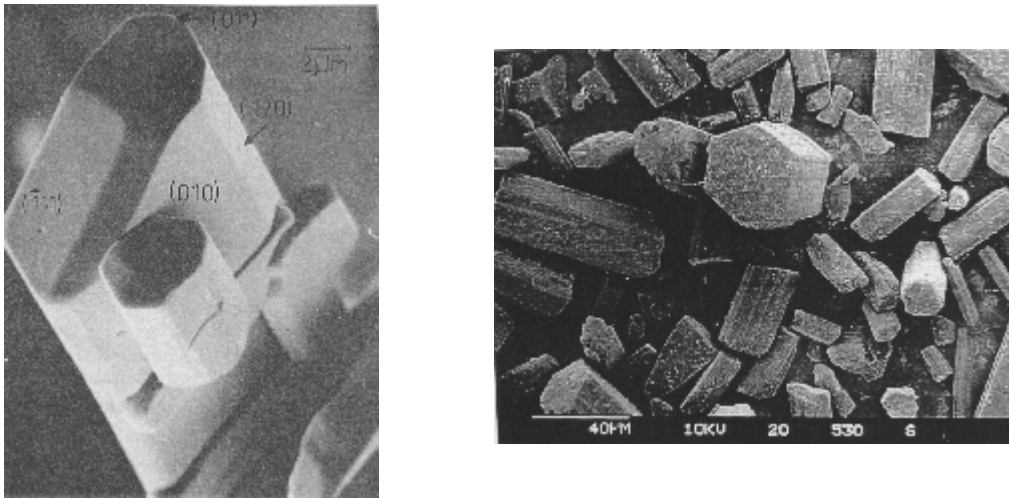


Abb. 5: DTA-TG-Darstellung der Dehydratation von Gips

Bei dieser Phasenumwandlung kommt es zu gravierenden Änderungen im Kristallgitter, die mit einer beträchtlichen Dichtezunahme verbunden ist. Der Mechanismus der damit im Zusammenhang ablaufenden Vorgänge ist als mehrfache kristallographische Scherung zu verstehen und in [12, 13, 14] ausführlicher beschrieben.

Durch die Scherung beim Phasenübergang entstehen naturgemäß Spannungen in den Kristalliten, die zu mechanischen Defekten wie Rissen, Stufen usw. führen können. Außerdem verursacht das den Kristallit verlassende Hydratwasser Risse und Krater in der Oberfläche des Stuckgipses.



**Abb. 6:** Typische Morphologien von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  nach [9]

Die mehr oder weniger texturierte Oberfläche, verbunden mit der mechanischen Instabilität der nach Gips pseudomorphen Stuckgipskristalle führt dazu, dass die Kristallite im Kontakt mit Wasser zerfallen, also eine deutliche hygro-mechanische Instabilität aufweisen, bevor ein merklicher Lösungs- und damit Hydratationsvorgang einsetzt.



## 2.4 Der Brennprozeß von Calciumsulfatbindemitteln

Vor dem Brennen ist es erforderlich, Gips in Abhängigkeit vom Brennverfahren und –aggregat in bestimmter Weise aufzubereiten. Dazu werden verschiedene Zerkleinerungsmaschinen, wie Backen-, Walzen- oder Prallbrechern, Prallmühlen oder Hammermühlen verwendet [15].

Zur Herstellung eines Bindemittels auf Calciumsulfat-Basis wird der Ausgangsstoff durch Wärmezufuhr in Hemihydrat oder Anhydrit überführt (siehe Gleichung 7 und 8).

Entsprechend der Herstellungstemperatur lassen sich

- Niederbranntgipse (überwiegend  $T = 120 \dots 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und
- Hochbranntgipse (überwiegend  $T = 350 \dots 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) unterscheiden.

**Hochbranntgipse** entstehen aus dem Ausgangsmaterial durch hohe Brenntemperaturen und/oder lange Verweilzeiten im Brennaggregat. Dabei wandelt sich das Dihydrat in Anhydrit II um. Typische Brennaggregate hierfür sind Rostbandofen und Drehofen (im Gegenstromverfahren). Bei modifizierten Brennbedingungen können auch sogenannte Mehrphasengipsbinder produziert werden. Diese enthalten neben dem Anhydrit II etwa gleiche Mengen an Halbhhydrat und deutlich geringere Anteile an Anhydrit III. Auf Hochbranntgipse soll hier nicht weiter eingegangen werden, da diese für die Aufgabenstellung nicht von Relevanz sind.

Geschieht die Entwässerung im Niedertemperaturbereich unter Einwirkung von Feuchtigkeit (Wasser bzw. Wasserdampf) entsteht die  **$\alpha$ -Form des Halbhhydrates**. Da sich die Löslichkeitskurven von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  zwischen 90 und 100  $^{\circ}\text{C}$  schneiden, kann das  $\alpha$ - Halbhhydrat bei Temperaturen über 100  $^{\circ}\text{C}$  direkt aus dem Dihydrat entstehen. Dabei bilden sich keine pseudomorphen Halbhhydratkristalle sondern unter Einfluss von Zusatzmitteln zumeist gedrungene, kompakte Körner. Durch eine schonende Entwässerung kann die Zerklüftung der Kristalloberflächen weitgehend vermieden werden. Die spezifische Oberfläche ist auf Grund des völlig anderen Entstehungsmechanismus viel geringer als beim  $\beta$ -Halbhhydrat und nimmt z.T. Werte von kleiner 1  $\text{m}^2/\text{g}$  an.

Durch trockene Entwässerung des Dihydrates im Temperaturbereich zwischen 120-180  $^{\circ}\text{C}$  entsteht **Stuckgips**. Ein derartiger Niederbranntgipsbinder lässt sich beispielsweise im Drehofen (im Gleichstromverfahren), im Großkocher oder in einer Mahlbrennanlage herstellen. Die Entwässerung verläuft dabei topochemisch als Festkörperreaktion. Ursächlich dafür,

dass ein Stuckgips sich aus verschiedenen Phasen zusammensetzt, sind unterschiedliche Temperaturverteilungen im Brennaggregat sowie differierende Korngrößen des Ausgangsmaterials. So kann im äusseren Kornbereich bereits eine Umwandlung zum A-III stattfinden (im Extremfall auch zum A-II), während das ‘Korninnere’ aus Halbhydrat besteht. Im Inneren besonders großer Gipskörner verbleiben bei geringer Verweilzeit im Brennaggregat bzw. schlechter Wärmeübertragung sogar Reste von Dihydrat. Ein frisch hergestellter Stuckgips ist somit niemals phasenrein. Korngrößenverteilung des Ausgangsstoffes, Verweilzeit und Temperatur haben somit einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Bindemittels.

**Tabelle 2:** Gipsbrennverfahren und ihre charakteristischen Merkmale nach [16]

| Brennverfahren                                                                          | Varianten                               | erzeugtes Produkt            | Kristall-  | Energieverbrauch                                           |                | größte in Betrieb befindliche Kapazität (t/d) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|------------|------------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                         |                                         |                              | wasser (%) | pro Tonne Dehydrationsprodukt Wärme (10 <sup>6</sup> kJ/t) | Strom (kW h/t) |                                               |
| Drehofen mit vorherigem Zerkleinern auf < 25 mm und Feinmahlen nach dem Brennen         | Gleichstrom                             | β-Halbhydratgips (Stuckgips) | 3,0–5,0    | 1,05                                                       | 13             | 600                                           |
|                                                                                         | Gegenstrom                              | Hochbrandgips („surcuit“)    | 1,0        | 1,45                                                       | 15             | 600                                           |
| Rostbandofen mit vorherigem Zerkleinern auf 4–60 mm und Feinmahlen nach dem Brennen     |                                         | Mehrphasengips (Putzgips)    | 1,0        | 1,1                                                        | 20             | 1200                                          |
|                                                                                         |                                         | Hochbrandgips („surcuit“)    |            |                                                            |                |                                               |
| Großkocher (kontinuierlich) mit vorherigem Zerkleinern auf < 0,2 mm durch Mahltrocknung | Außenbeheizung ohne Tauchbrenner        | β-Halbhydratgips (Stuckgips) | 5,7        | 1,1                                                        | 23             | 220–300                                       |
|                                                                                         | Außenbeheizung mit Tauchbrenner         | β-Halbhydratgips (Stuckgips) | 5,5        | 1,05                                                       | 21             | 400–500                                       |
|                                                                                         | ohne Außenbeheizung mit Tauchbrenner    | β-Halbhydratgips (Stuckgips) | 5,4        | 1,0                                                        | 20             | 500                                           |
| Luftstrombrennaggregat mit vorherigem Zerkleinern auf < 1 mm durch Mahltrocknung        | Mahlbrennaggregat (Cyclonbrennaggregat) | β-Halbhydratgips (Stuckgips) | 4,5        | 1,25                                                       | 16–18          | 500                                           |
| Autoklav (für stückigen Naturgips)                                                      | diskontinuierlich                       | α-Halbhydratgips             | 6,0        | 1,6                                                        | 41             | 20                                            |
| Autoklav (für feinteiligen feuchten Chemiegips)                                         | kontinuierlich                          | α-Halbhydratgips             | 6,0        | 2,7                                                        | 40             | 200                                           |

Die entstehenden Stuckgipskörner weisen neben einer stark vergrößerter innerer Oberfläche auch zahlreiche, vom thermisch induzierten Wasseraustritt verursachte Störungen (Dehydrationsdefekte) auf.

Bei der Herstellung eines Bindemittels auf Calciumsulfat-Basis im großtechnischen Maßstab werden ein möglichst hoher thermischer Wirkungsgrad des Brennaggregates sowie konstante Bindemittleigenschaften angestrebt [15]. Langjährige Erfahrungen haben gezeigt, dass die morphologische Beschaffenheit des Ausgangsgipses ebenfalls Einfluss auf die Eigenschaften des Bindemittels hat. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Brennverfahren und ihre charakteristischen Merkmale.

## 2.5 Hydratation von Gips

Die Gipsbindemitteln werden bei ihrer Anwendung mit Wasser zu einem fließfähigen homogenen Brei vermischt und im Ergebnis des Hydratationsprozesses in das Calciumsulfat-Dihydrat überführt (siehe Gleichung 9).

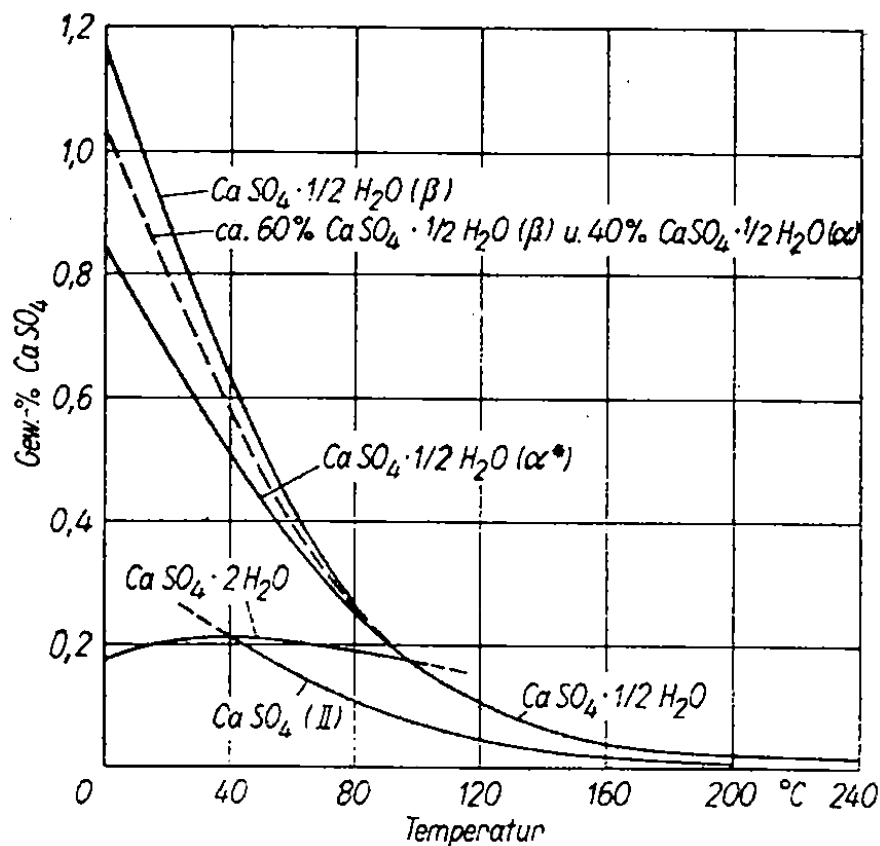


Abb. 7: Löslichkeitskurven von Gips nach [17]

Die Bindemittleigenschaften der Halbhydrate beruhen auf einer ca. viermal besseren Löslichkeit in Vergleich zum Dihydrat. Aus einer bezüglich Halbhydrat gesättigten Lösung (Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ\text{C}$  =  $8,8\text{g CaSO}_4/\text{l}$ ) kristallisiert das entstehende Dihydrat (Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ\text{C}$  =  $2,05\text{g CaSO}_4/\text{l}$ ) als dichtes Kristallagglomerat aus.

Die Hydratation von gebranntem Gips verläuft über die Lösungsphase und führt zur Bildung eines kristallinen Gefüges mit mehr oder weniger grosser Festigkeit. Die Hydratation von Calciumsulfat-Halbhydrat kann vielfältig und gezielt beeinflusst werden, beispielsweise durch die Verwendung von Beschleunigern, Verzögerern, Verdickern und Verflüssigern sowie von anderen Zusatzmitteln [18, 19, 20].

## 2.6 Teilchenzerfall (Kornzerfall) vom Calciumsulfat-Halbhydrat im Wasser

Unter Teilchenzerfall wird der Zerfall eines Calciumsulfat-Halbhydratteilchens beim Kontakt mit Wasser in viele kleine und kleinste Teilchensplitter verstanden [21]. Es tritt „blitzartig“ [22] vor der Hydratation und unabhängig von dieser auf [23].

Untersuchungen an verschiedenen Calciumsulfatbindemitteln [24, 25] haben gezeigt, dass ein ausgeprägter Teilchenzerfall nur bei Beta-Halbhydrat, aber kaum bei der Alpha-Form des Halbhydrats oder Anhydrit II (Brenntemperatur: 350 bis 710 °C) erfolgt. Er ist somit eine für Stuckgipse wichtige Eigenschaft [30]. Eine der Hauptursachen für den Teilchenzerfall [24, 26, 27] ist die grosse Oberflächenenergie der Halbhydratkristallite mit ihrer Dihydratmorphologie. Diese verringert sich bei Kontakt mit Wasser und die Kristallite zerfallen dabei unter Wärmeabgabe (exothermer Prozess) in Bruchstücke.

Ferner wurde festgestellt, dass es nur im Wasser (Dipolmoment) zum Teilchenzerfall kommt. In zahlreichen anderen Flüssigkeiten, wie Alkoholen, Aceton, Benzol und Toluol, wurde keine Partikelinstabilität beobachtet [24, 26].

Auf Grund dieser Zusammenhänge wurde der Begriff der **hygro-mechanischen Instabilität** der Stuckgipse geprägt [12]. Zur quantitativen Charakterisierung der Partikelinstabilität wurde der ‘Zerfallsfaktor‘ eingeführt [28]. Dieser ist ein Maß für den Kornzerfall und ergibt sich als Quotient von Oberflächenkenngrößen „vor“ und „nach“ kurzzeitiger Benetzung des Stuckgipses mit Wasser.

Bei der Herstellung verschiedener Bauteile aus Stuckgipsen gilt es, das Phänomen des Teilchenzerfalls zu berücksichtigen bzw. auszunutzen.

Bei unverändertem Wasserbindemittelwert bedingt ein starker Teilchenzerfall eine verminderte Fließfähigkeit einer Gipswassermischung, während ein geringer Teilchenzerfall einen gut fließfähigen Brei ergibt. Zur Herstellung von Gipskartonplatten werden Bindemittel mit geringer Zerfallsneigung benötigt, da bei geringem Wasserbedarf ein gut fließfähiger Brei erzielt werden soll. Nur dies führt zu einem qualitativ hochwertigem Produkt bei niedrigen Energiekosten für den Trocknungsprozess.

Für Putzgipse wird hingegen ein starker Teilchenzerfall angestrebt, weil dieser einen positiven Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Gipsmörtels hat. Durch den infolge Teilchenzerfall

ansteigenden Wasserbedarf erhält der Gipsmörtel bei hoher Ergiebigkeit eine sahnige Konsistenz, eine gute Geschmeidigkeit und eine gute Endbearbeitbarkeit [30].

In verschiedenen Arbeiten [24, 26, 27, 30-33] wurden zahlreiche Einflussfaktoren auf die hygro-mechanischen Instabilität der Stuckgipse aufgezeigt.

Eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt in diesem Zusammenhang bei Naturgipsen die Entstehung der Lagerstätte. Prägnante Schichten im Gipsstein führen in den Stuckgipskörnern zu plättchenartigen Strukturen mit starker Zerfallsneigung [24]. Hingegen zeigen Rohgipse mit einem hohen Chlorid-Gehalt eine höhere Kornstabilität [24, 26].

Die Zerfallseigenschaften der Stuckgipse sind auch von den verwendeten Ausgangsstoffen (Naturgips, REA-Gips oder Phosphogips) abhängig. Trotz ähnlich hoher Reinheitsgrade von ca. 96 % haben Stuckgipse aus Naturgips und REA-Gips im frisch gebrannten Zustand einen starken Teilchenzerfall (Zerfallsfaktor = 3,5 bzw. 3,4), ein Stuckgips aus Phosphogips ist hingegen deutlich stabiler (Zerfallsfaktor = 1,6). Eine mögliche Erklärung hierfür können die im Phosphogips enthaltenen Phosphate sein, die dem Halbhydratkorn eine gewisse Stabilität verleihen [27].

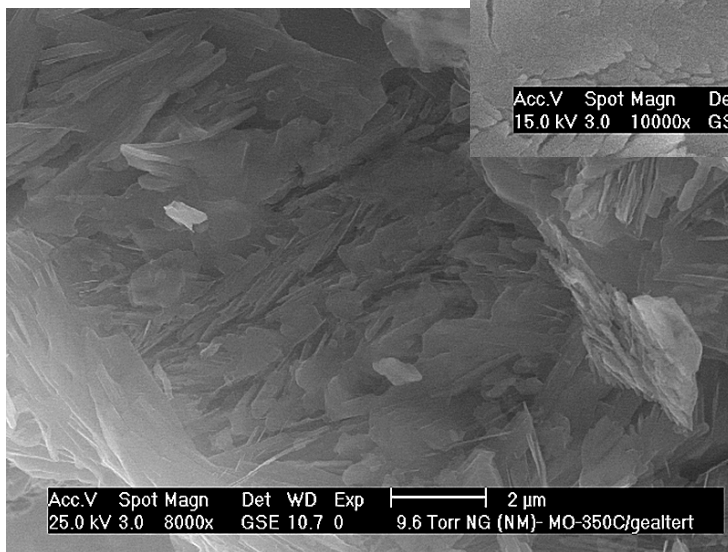
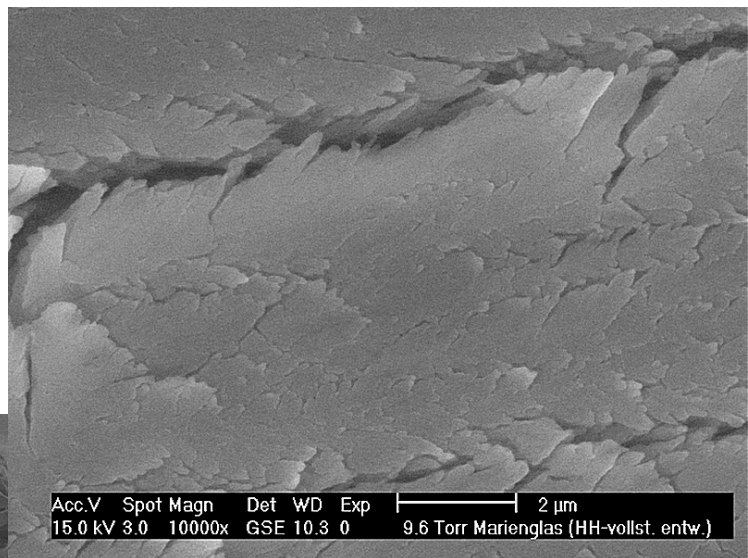
Es wurde ferner festgestellt, dass die Neigung zum Teilchenzerfall von Calciumsulfat-Halbhydrat auch mit seinem ursprünglichen Korndurchmesser in Zusammenhang steht. Das Phänomen des Teilchenzerfalls nimmt mit steigendem Korndurchmesser zu [24].

Wesentlichen Einfluss auf die Zerfallsneigung eines Stuckgipses hat die Art des Brennverfahrens [27]. Bei Untersuchungen an einem Rohgips (Zechsteingips) wurde festgestellt, dass beim Mahlbrennverfahren auf Grund der extremen thermischen und mechanischen Belastung die grösste Korninstabilität ermittelt wurde (Zerfallsfaktor 3,1). Drehofengipse (ZF = 2,3) und Kochergipse (ZF = 1,9) sind weniger zerfallsanfällig. Ein im Autoklavverfahren hergestelltes Alpha-Halbhydrat hat überhaupt keinen Zerfall gezeigt (Zerfallsfaktor 1,0).

Der pH-Wert der wässrigen Lösung hat wenig Einfluss auf den Zerfall der Halbhydratkörner. Es wurde festgestellt [24], dass der Zerfall im sauren Bereich tendenziell etwas stärker ist, als im alkalischen Milieu. Ebenfalls unerheblich ist die Wirkung von Tensiden oder Dispergiermitteln. Die Anwesenheit von Kohlensäure, Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Trinatriumcitrat im Anmachwasser hat keinen Einfluss auf den Teilchenzerfall.

Weitere Untersuchungen [24] haben gezeigt, dass die Temperaturen von Wasser und Gipsbinder einen Einfluss auf Teilchenzerfall haben: der Zerfall ist um so höher, je niedriger die Temperatur. In diesem Zusammenhang ist die Temperatur des Stuckgipses bedeutsamer als jene des Anmachwassers.

a) Stuckgipskorn aus Marienglas  
(nicht gealtert)



b) 'gealtertes' Gipskorn  
(Naturgips)

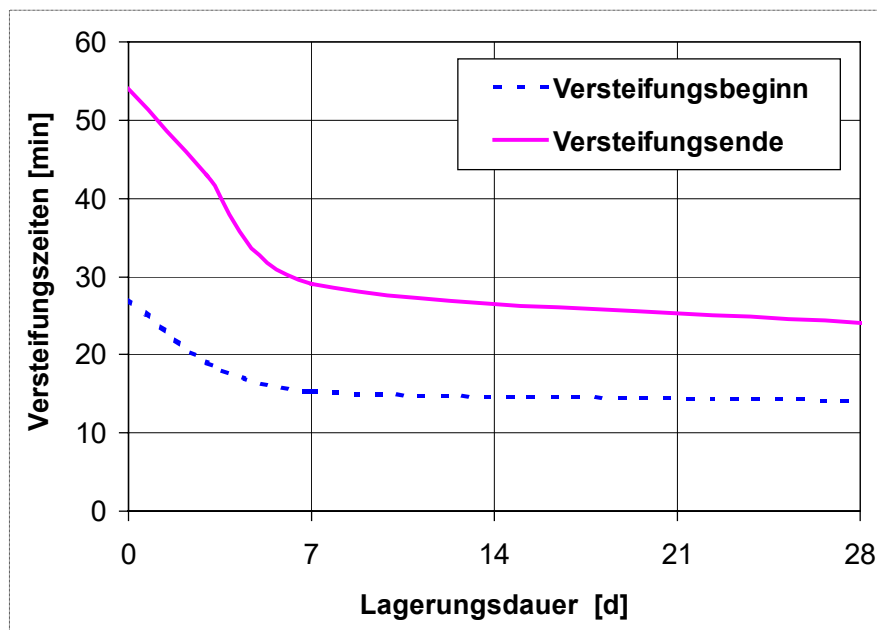
**Abb. 8:** Elektronenmikroskopische Darstellung (ESEM) des Alterungsprozesses

**Oben:** enorme Vergrößerung Oberfläche des Kornes durch Ausbildung einer 'inneren' Oberfläche infolge Rissbildung

**Unten:** Verringerung der inneren Partikeloberfläche (nahezu) durch Abdeckung der Risse mit zumeist nadelförmigen bis flächigen Gipsneubildungen

Es wurde schon frühzeitig beobachtet, dass die hygro-mechanische Instabilität von Stuckgips deutlich abnimmt, wenn das Material eine gewisse Zeit bei Normalbedingungen oder bei spezifischen Luftfeuchtigkeiten gelagert wurde [30]. Daher ist der Teilchenzerfall von Stuckgips immer auch im Zusammenhang mit der **Stuckgipsalterung** zu sehen. Als Ursache für die zunehmende Kornstabilität kann eine Rissüberbrückung durch Gipsnadeln betrachtet werden [36], wodurch die Oberflächenenergie verringert wird.

Neuere elektronenmikroskopische Untersuchungen von FISCHER [35, 36] zeigen, dass es durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu einer Ausbildung von flächigen Dihydratkristallen auf der Partikeloberfläche kommt. Diese decken die während des Brennprozesses entstandenen Hohlräume (z.B. Risse) mehr oder minder vollständig ab und führen so zu deren 'Verschluß' und damit zur Abnahme der BET-Oberfläche (Abb. 8).

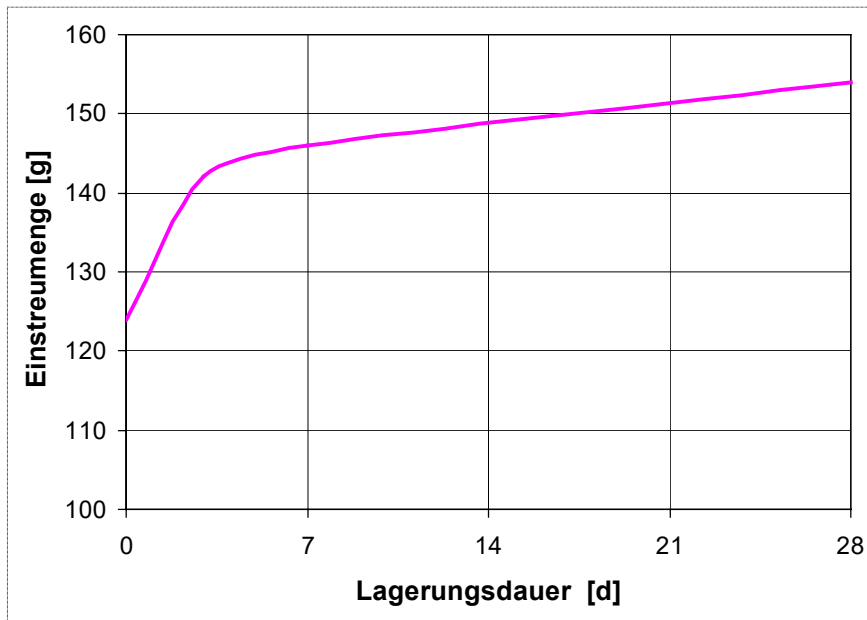


**Abb. 9:** Verkürzung der Versteifungszeiten eines Stuckgipses infolge Alterung (Alterungsregime: 65 % r.F. / 20 °C)

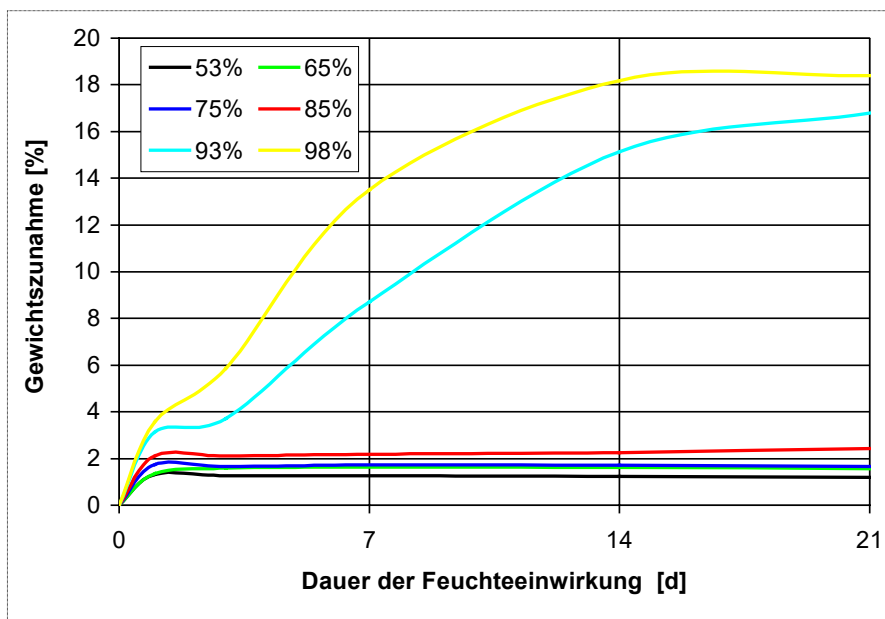
Der Prozess der Stuckgipsalterung wird in [37] ausführlich beschrieben. So kommt es durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit (65 % r.F.) zu einer Gewichtszunahme von ca. 2 % (Abb. 11). Die damit verbundenen Veränderungen führen bereits innerhalb der ersten 7 Tage zu einem deutlich verringerten Wasseranspruch (Abb. 10) und verkürzten Versteifungszeiten (Abb. 9). Ursächlich hierfür ist eine drastische Reduzierung der BET-Oberfläche infolge des Alterungsprozesses von 9 auf 3 m<sup>2</sup>/g (Abb. 12). Diese Abnahme verläuft zeitlich konform mit



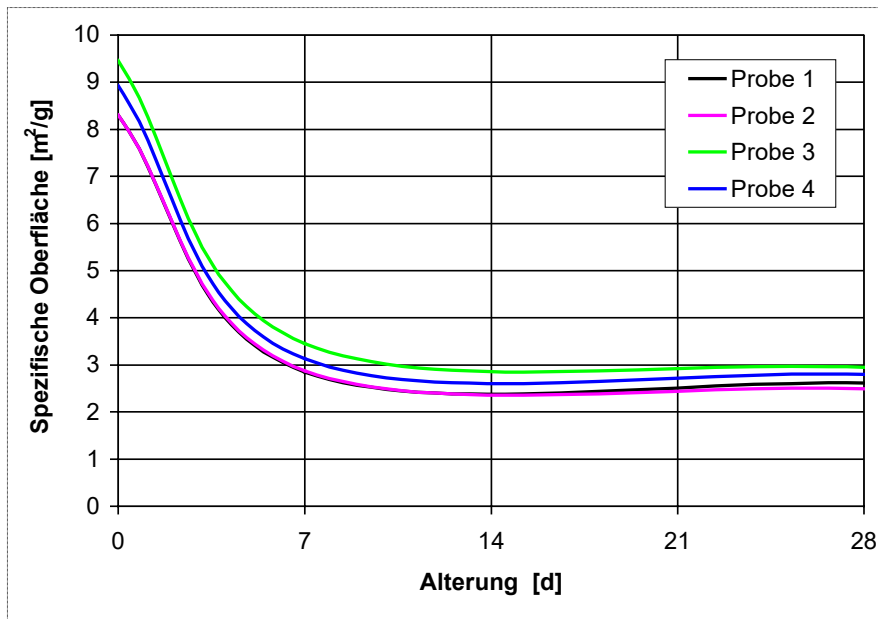
der Änderung der Einstreumenge sowie dem Versteifungsverhalten. Auch hier wird ein stabiler Zustand unter 'normalen' Alterungsbedingungen von 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchte nach ca. 7 Tagen erreicht.



**Abb. 10:** Typische Änderung des Wasseranspruchs eines Stuckgipses in Abhängigkeit von dessen Alterung (Alterungsregime: 65 % r.F. / 20 °C)

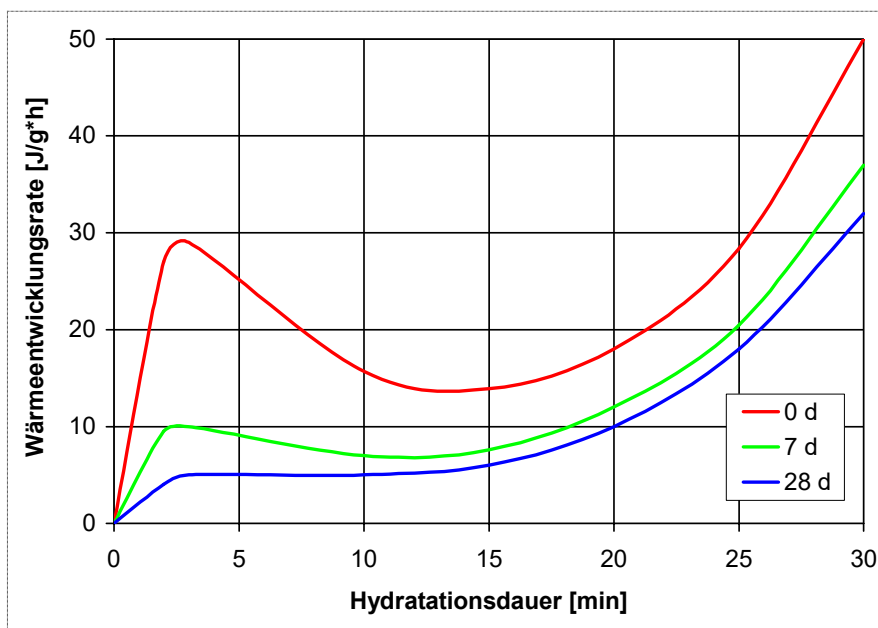


**Abb. 11:** Feuchteaufnahmevermögen eines Stuckgipses über der Lagerungsdauer bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten



**Abb. 12:** Abnahme der BET-Oberfläche durch 'Alterung' bei 20°C und 65 % r.F.

Die Änderungen während der Stuckgipsalterung lassen sich indirekt auch mittels kalorimetrischer Messungen aufzeigen. Hier kommt es zu einer deutlichen Verringerung des 1. Peaks. Dieser Peak ist im Zusammenhang mit dem A III – Abbau und einem verminderten Kornzerfall zu sehen (Abb. 13).



**Abb. 13:** Kalorimetrische Messungen beim Kontakt von Stuckgips mit Wasser (Stuckgips: nicht gealtert – 0 d sowie gealtert – 7 bzw. 28 d)

Um die Anzahl der Oberflächendefekte und damit die Kornzerfallsneigung zu minimieren, wurde vorgeschlagen, den Ausgangsgips zu „aridisieren“, d.h. mit einer wässrigen Salzlösung zu behandeln, um so z. B. während eines Kochvorganges eine spezifische Wasserdampf-atmosphäre einzustellen. Das Verfahren wurde bereits 1928 patentrechtlich in Frankreich angemeldet und später auch in den USA geschützt [38]. Es sind zahlreiche Salz-Wasser-Systeme bekannt, die zur Wasserdampf-Partialdrucksteuerung verwendet werden können [39].

### III. Charakterisierung der verwendeten Ausgangsstoffe

Für die Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat wurden als Ausgangsmaterial (Rohgips-Dihydrat) zwei Naturgipse, ein REA-Gips und zwei im Labormaßstab hergestellte Mischgipse (Naturgips 2 und REA-Gips im Verhältnis 80:20 sowie 50:50) verwendet:

**Naturgips 1** - Rohsteinmehl aus Satteldorf \*)

**Naturgips 2** - Rohsteinmehl aus Hagenhof \*)

**REA-Gips** - Rohgips aus Mannheim

**Mischgips 1** - Naturgips Hagenhof (80%) + REA-Gips aus Mannheim (20%)

**Mischgips 2** - Naturgips Hagenhof (50%) + REA-Gips aus Mannheim (50%)

*Tabelle 3: Kennwerte der verwendeten Dihydrate*

| <u>Probenbezeichnung</u>         | <u>Einheit</u>     | <b>Naturgips 1</b> | <b>Naturgips 2</b> | <b>REA-Gips</b> | <b>Mischgips 1</b> | <b>Mischgips 2</b> |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| freie Feuchte                    | %                  | 0,1                | 0,1                | 0,1             | 0,1                | 0,1                |
| Kristallwassergehalt:            |                    | 17,9               | 16,6               | 19,4            | 17,3               | 18,1               |
| Reinheitsgrad:                   |                    |                    |                    |                 |                    |                    |
| -gesamt                          | %                  | 85,5               | 79,3               | 92,7            | 82,7               | 86,5               |
| -davon Reindihydrat              | %                  | 85,5               | 77,17              | 85,30           | 79,18              | 80,7               |
| Halbhydratgehalt <sup>1)</sup>   | %                  | 0,0                | 2,1                | 7,4             | 3,5                | 5,8                |
| <b>Körnung</b><br>(aus Diagramm) |                    |                    |                    |                 |                    |                    |
| >1000 µm                         | %                  | 1,4                | 0,9                | 0,0             | 0,9                | 0,7                |
| >500 µm                          | %                  | 25,9               | 27,8               | 0,0             | 20,9               | 13,9               |
| >200 µm                          | %                  | 49,2               | 52,3               | 0,0             | 40,9               | 26,4               |
| >64 µm                           | %                  | 66,0               | 68,6               | 0,3             | 54,1               | 34,3               |
| <b>D 50-Wert</b>                 | <b>µm</b>          | <b>189,8</b>       | <b>224,7</b>       | <b>30,9</b>     | <b>94,0</b>        | <b>39,8</b>        |
| Schüttgewicht:                   |                    |                    |                    |                 |                    |                    |
| - lose                           | g/l                | 1314               | 1397               | 1100            | 1382               | 1294               |
| - gestampft                      | g/l                | 1695               | 1695               | 1351            | 1695               | 1587               |
| Reindichte                       | g/cm <sup>3</sup>  | 2,369              | 2,397              | 2,346           | 2,385              | 2,368              |
| sp. Ober. nach BET               | m <sup>2</sup> /g  | 2,05               | 1,74               | <b>0,79</b>     | 1,59               | 1,25               |
| sp. Ober. nach Blaine            | cm <sup>2</sup> /g | 1670               | 1449               | 1529            | 1582               | 1563               |

<sup>1)</sup> Halbhydrat durch Ancalcinierung während des Trocknungsvorgangs

\*) Gipsvorkommen der KNAUF Gips KG im Raum Crailsheim

Die Dihydrate wurden sofort nach Anlieferung entsprechend den gültigen Normen bzw. nach Werksstandard „Knauf“ geprüft. Sämtliche Kennwerte der Rohgipsanalyse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Dabei wurde festgestellt, dass Naturgips 2 und REA-Gips relativ niedrige Kristallwassergehalte aufwiesen: 16,6 % bzw. 19,4 %. An deshalb speziell entnommenen Proben wurden bei einer 24-stündige Hydratation Halbhydratgehalte von 2,1 % (Naturgips 2) bzw. 7,4 % (REA-Gips) ermittelt. Somit wurden diese Rohgipse bei der Trocknung im Gipswerk (im Drehofen) bzw. im Kraftwerk bereits ancalciniert.

Die Ergebnisse der Körnungsanalysen der eingesetzten Ausgangsstoffe sind in der Abb. 14 (Fraktionen) und in der Anlage E (Rückstandskurven) dargestellt. Die eingesetzten Naturgipse haben eine nahezu identische Kornverteilung. Der Korngrößenmittelwert D 50 unterscheidet sich nur wenig: 190 µm (Naturgips 1) zu 225 µm (Naturgips 2). Der REA-Gips ist deutlich feiner und weist die für REA-Gipse typisch, eine relativ enge Kornverteilung auf.

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der verwendeten Ausgangsstoffe geht aus der Tabelle 4 hervor. Im Vergleich zu Naturgips 1 weist der Naturgips 2 einen höheren Chloridgehalt auf.

Mittels Röntgendiffraktometer wurden Dolomit und Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) sowie Anhydrit als Nebenbestandteile in den Naturgipsen 1 und 2 nachgewiesen (Tabelle 5). Diese Untersuchungsergebnisse sind in der Abb. 15 beispielhaft für Naturgips 1 dargestellt (siehe auch Anlage A).

Ergänzend wurden die Ausgangsstoffe mittels TG-DTA Technik untersucht (siehe Anlage B). Die in der chemischen Analyse ermittelten Werte fanden dabei ihre Bestätigung.

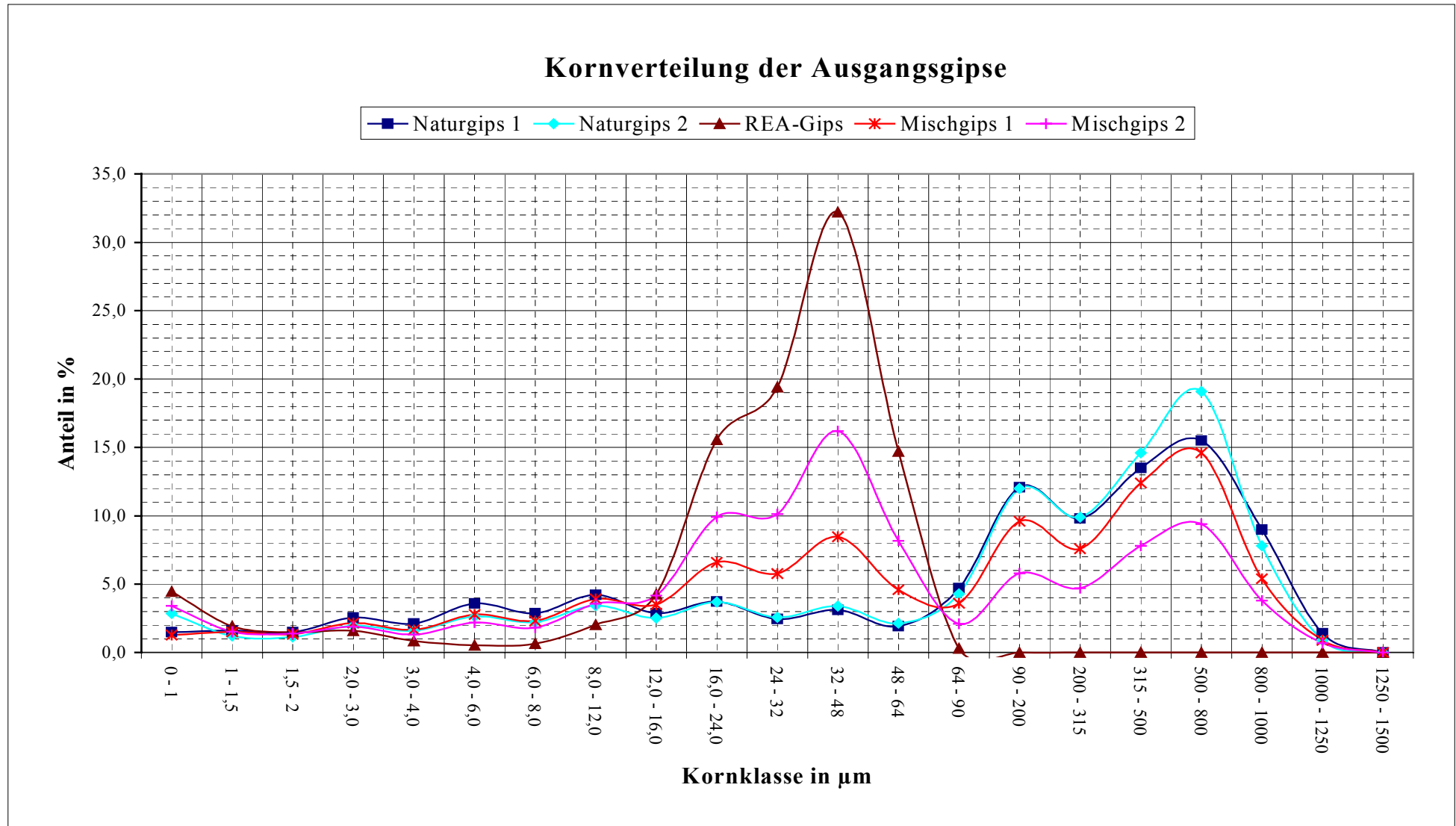


Abb. 14: Ergebnisse der Körnungsanalyse, Fraktionen

**Tabelle 5:** Die chemische Analyse und mineralogische Zusammensetzung der verwendeten Dihydrate

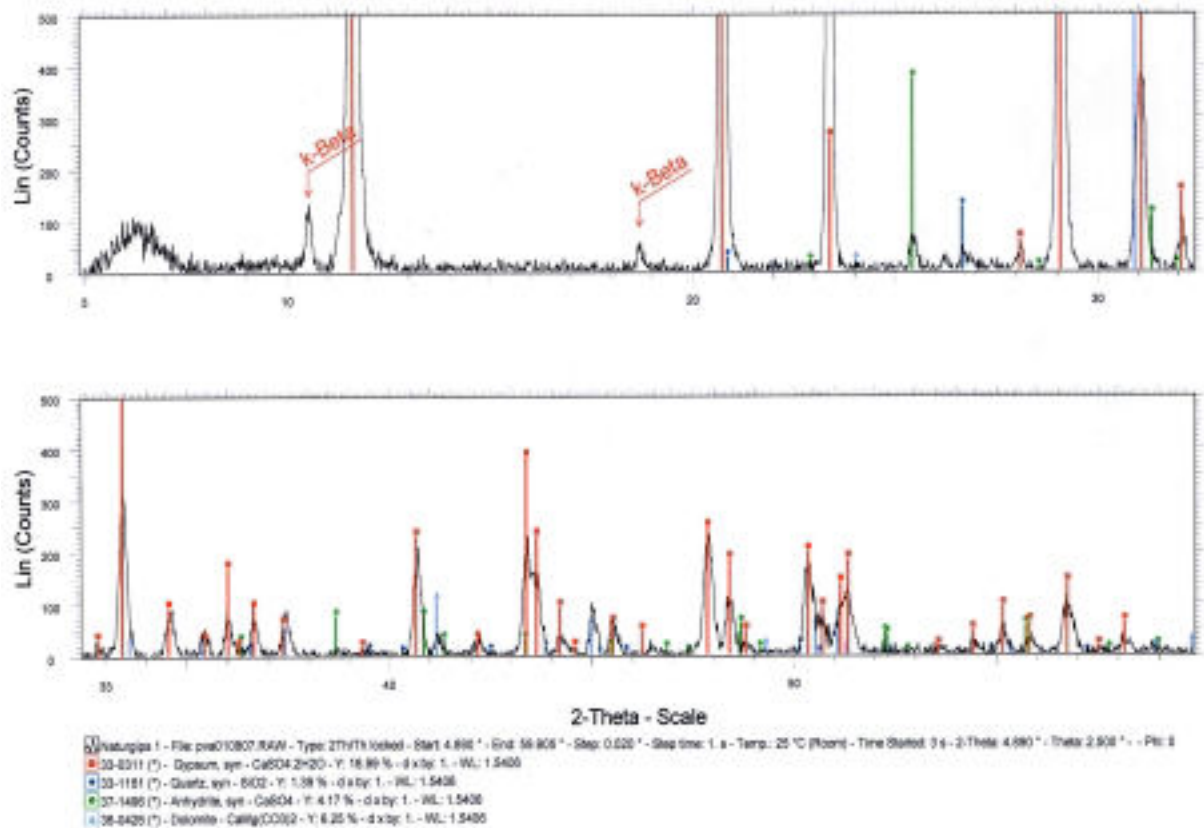
| Probenbezeichnung                     | Einheit | Naturgips 1 | Naturgips 2 | REA-Gips | Mischgips 1 | Mischgips 2 |
|---------------------------------------|---------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|
| Salzsäure-Unl.                        | %       | 3,1         | 3,0         | 0,3      | 2,1         | 1,5         |
| Kristallwasser                        | %       | 17,9        | 16,6        | 19,4     | 17,3        | 18,1        |
| restl. Glühverlust                    | %       | 0,4         | 0,6         | 0,3      | 0,3         | 0,5         |
| CaO                                   | %       | 30,9        | 31,2        | 32,7     | 32,0        | 31,7        |
| MgO                                   | %       | 1,8         | 1,7         | 0,01     | 1,3         | 0,9         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | %       | 0,21        | 0,20        | 0,10     | 0,18        | 0,16        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | %       | 0,30        | 0,30        | 0,10     | 0,27        | 0,23        |
| Na <sub>2</sub> O ges.                | %       | 0,05        | 0,07        | 0,02     | 0,06        | 0,05        |
| K <sub>2</sub> O ges.                 | %       | 0,09        | 0,07        | 0,01     | 0,07        | 0,06        |
| SO <sub>3</sub>                       | %       | 40,6        | 42,0        | 46,1     | 43,2        | 43,6        |
| CO <sub>2</sub>                       | %       | 3,7         | 3,1         | 0,3      | 2,6         | 1,8         |
| Chlorid                               | ppm     | 64          | 113         | 98       | 109         | 107         |
| quellfähige Tone                      | %       | 0,3         | 0,3         | <0,1     | 0,3         | 0,2         |
|                                       |         |             |             |          |             |             |
| CaSO <sub>4</sub> x 2H <sub>2</sub> O | %       | 85,5        | 79,3        | 92,7     | 82,7        | 86,5        |
| CaSO <sub>4</sub>                     | %       | 1,4         | 8,7         | 5,1      | 8,1         | 5,8         |
| CaCO <sub>3</sub>                     | %       | 4,0         | 2,8         | 0,7      | 2,7         | 1,9         |
| MgCO <sub>3</sub>                     | %       | 3,8         | 3,6         | 0,02     | 2,7         | 1,9         |
| restliches CaO                        | %       | 0,3         | 0,2         | 0,0      | 0,2         | 0,1         |
|                                       |         |             |             |          |             |             |
| <b>Summe</b>                          | %       | 99,15       | 98,84       | 99,35    | 99,38       | 98,7        |

**Tabelle 6:** Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

|                    | Gypsum<br>CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O | Quarz<br>SiO <sub>2</sub> | Anhydrit<br>CaSO <sub>4</sub> | Dolomit<br>CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Calcit<br>CaCO <sub>3</sub> | Bassanit<br>CaSO <sub>4</sub> * <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O |
|--------------------|------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Naturgips 1</b> | <b>x</b>                                       | <b>x</b>                  | <b>x</b>                      | <b>o</b>                                       | <b>o</b>                    | <b>o</b>                                                                     |
| <b>Naturgips 2</b> | <b>x</b>                                       | <b>x</b>                  | <b>x</b>                      | <b>x</b>                                       | <b>o</b>                    | <b>o</b>                                                                     |
| <b>REA-Gips</b>    | <b>x</b>                                       | <b>o</b>                  | <b>x</b>                      | <b>o</b>                                       | <b>x</b>                    | <b>x</b>                                                                     |
| <b>Mischgips 1</b> | <b>x</b>                                       | <b>o</b>                  | <b>x</b>                      | <b>x</b>                                       | <b>o</b>                    | <b>o</b>                                                                     |
| <b>Mischgips 2</b> | <b>x</b>                                       | <b>o</b>                  | <b>x</b>                      | <b>x</b>                                       | <b>o</b>                    | <b>x</b>                                                                     |

x- vorhanden sein des Mineralen

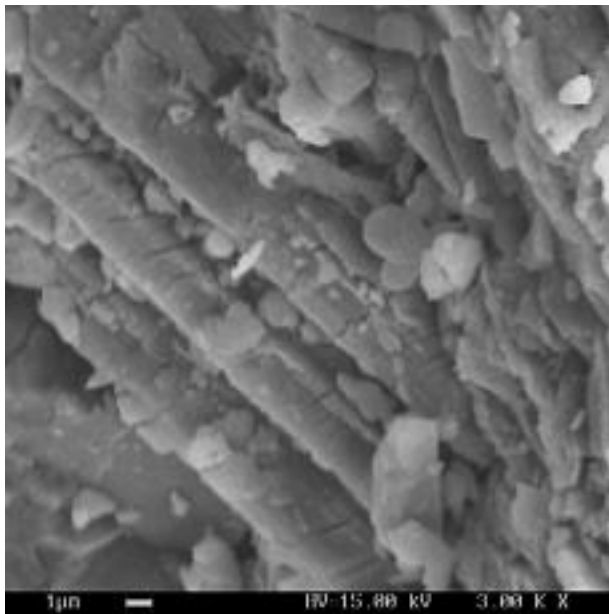
o- nicht vorhanden



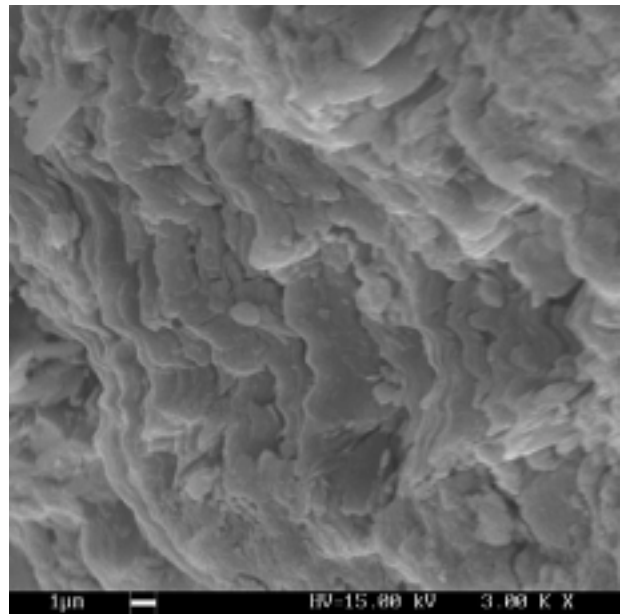
**Abb. 15:** Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie von Naturgips 1

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen bereits deutliche Unterschiede im Vergleich beider Naturgipse. Naturgipses 1 hat eine tafelige Kornstruktur (Abb. 16 und 18), Naturgips 2 ist wesentlich kompakter (Abb. 17 und 19). Der verwendete REA-Gips weist die typische Formen und Oberflächencharakteristika für derartige Ausgangsstoffe auf (Abb. 20). Vollständigkeitshalber sind nachfolgend ebenfalls die Mischgipse dargestellt.



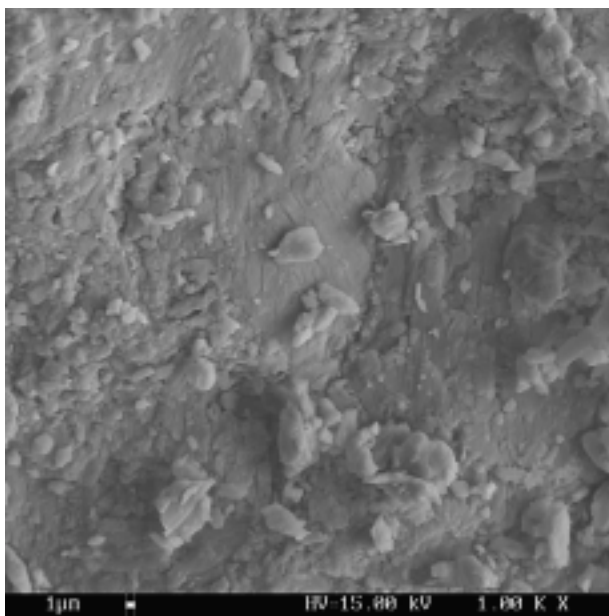


a)

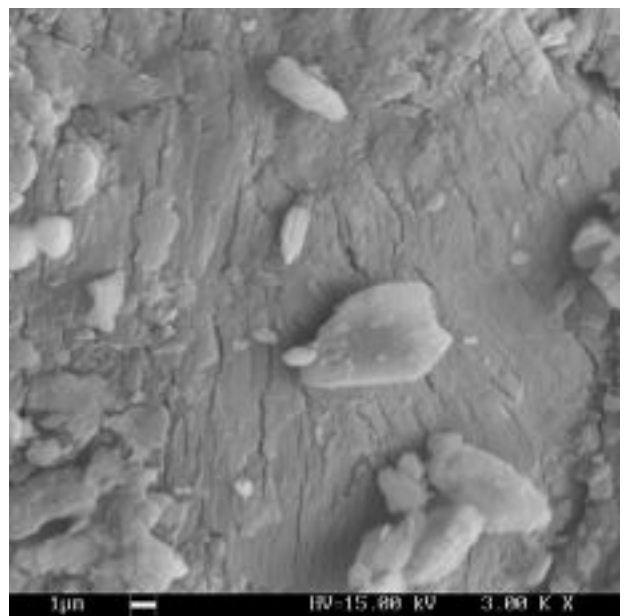


b)

**Abb. 16** [a, b]:  
*Die tafelartige Kornstruktur von Naturgips 1*

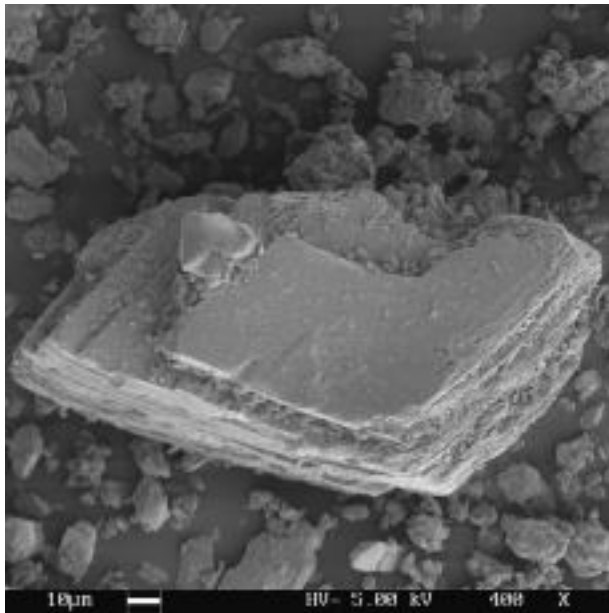


a)

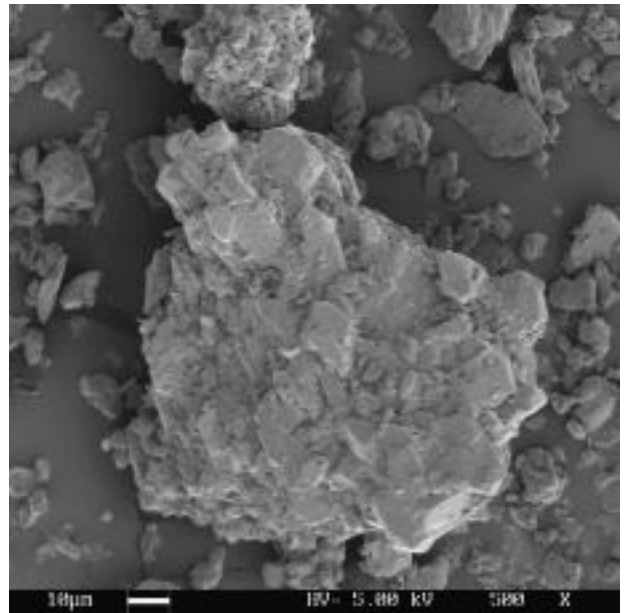


b)

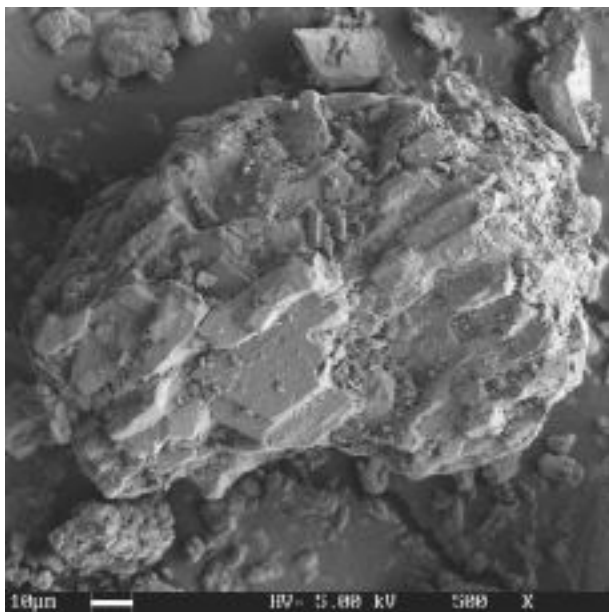
**Abb. 17** [a, b]:  
*Die kompakte Kornstruktur von Naturgips 2*



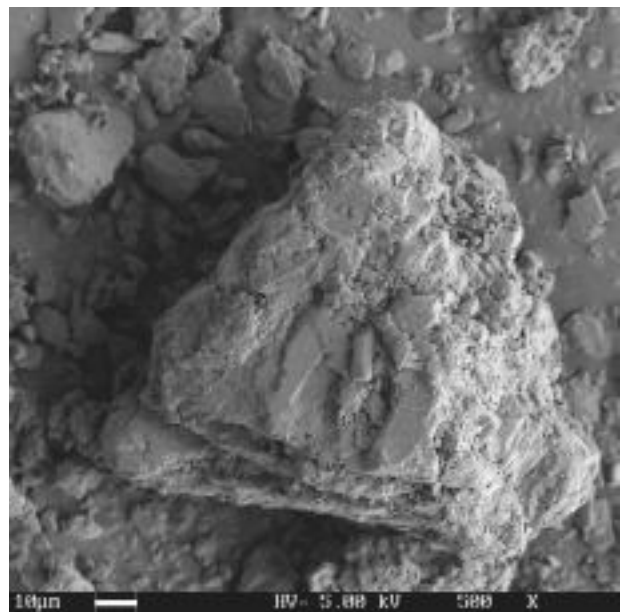
a)



b)

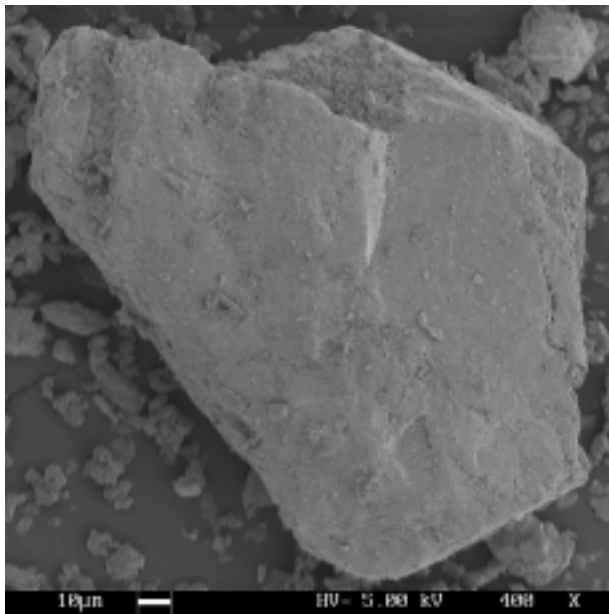


c)

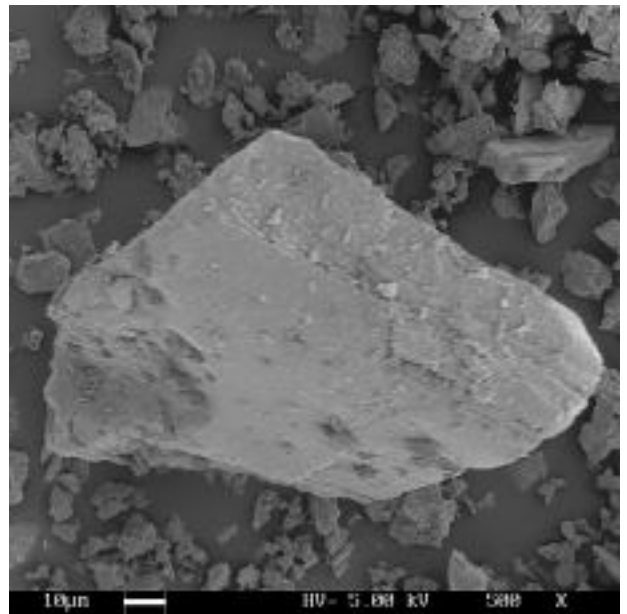


d)

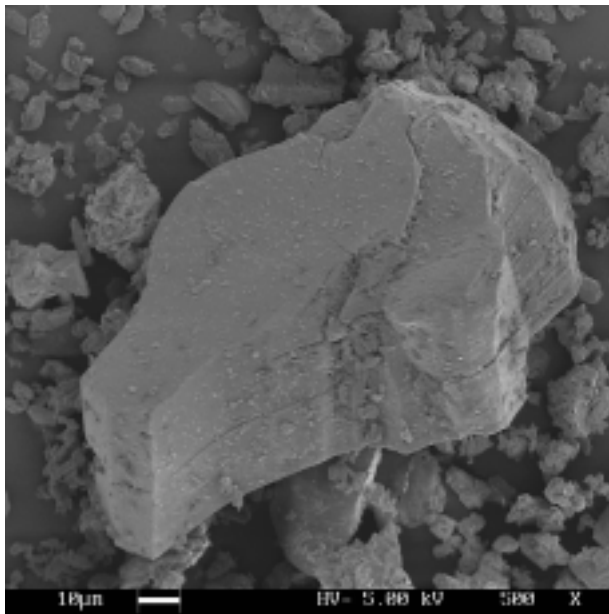
**Abb. 18** [a, b, c und d]:  
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Naturgips I, tafelartige Kornstruktur*



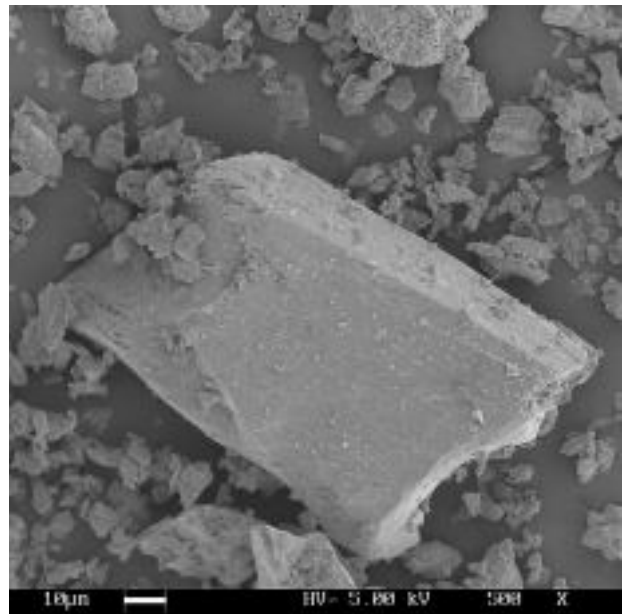
a)



b)



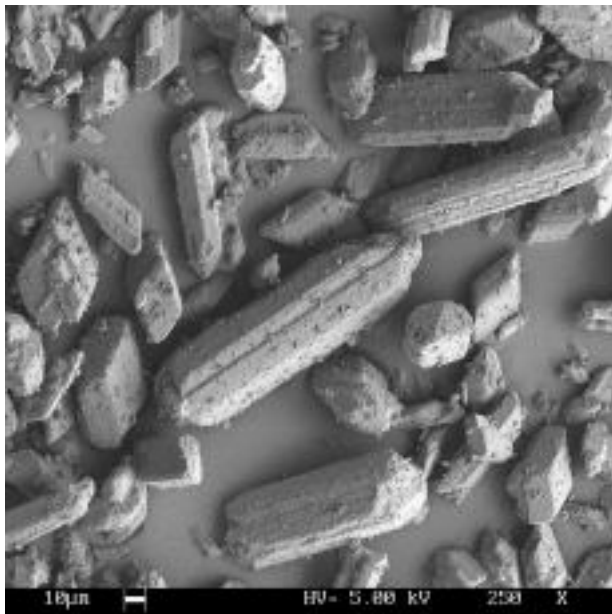
c)



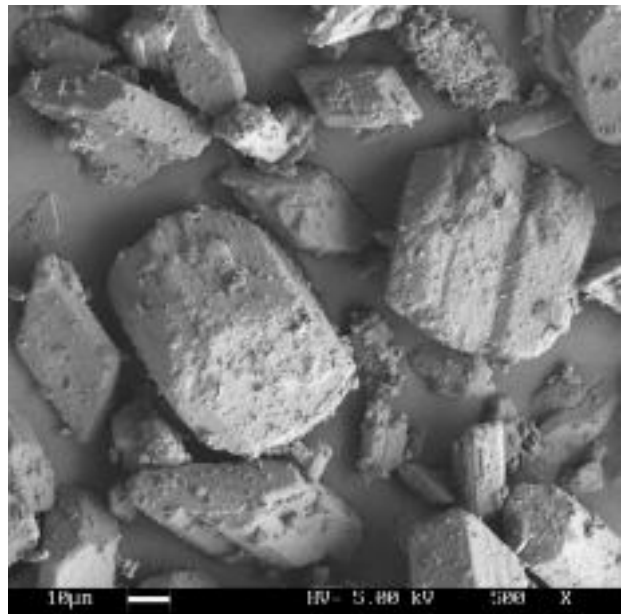
d)

**Abb. 19** [a, b, c und d]:  
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Naturgips 2, kompakte Kornstruktur*

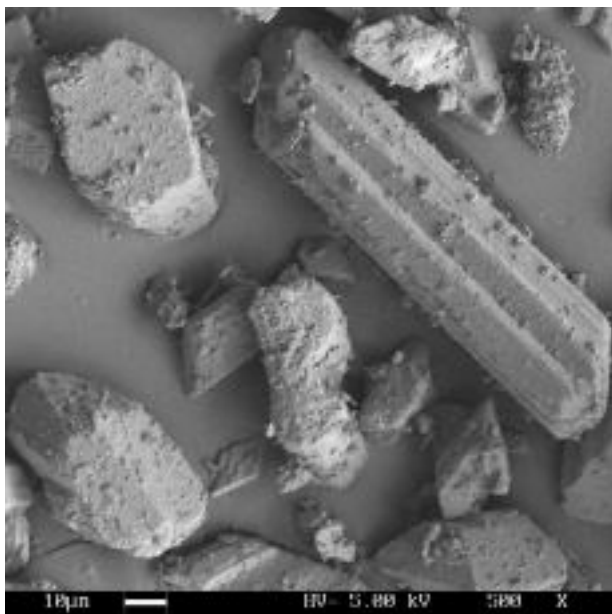




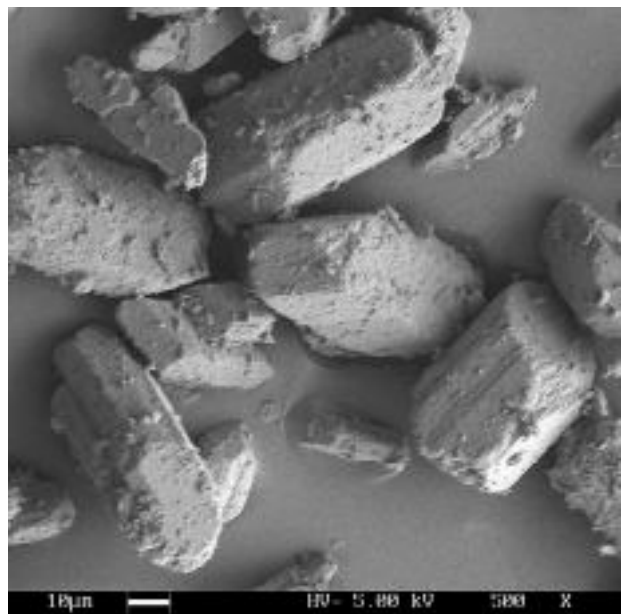
a)



b)



c)

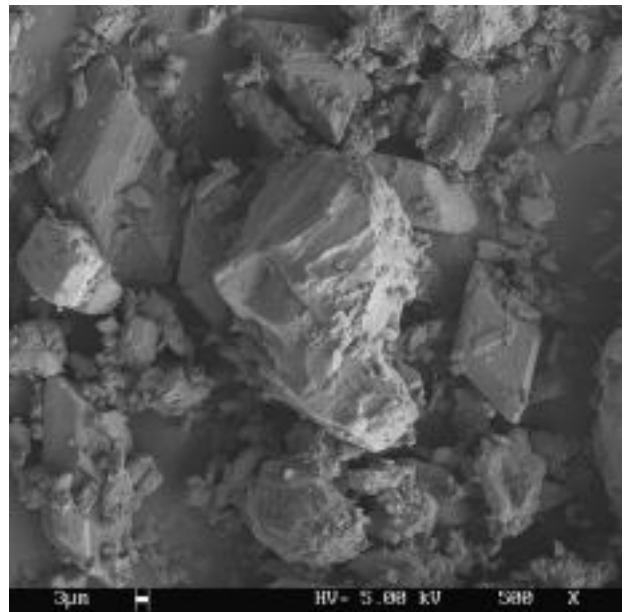


d)

**Abb. 20** [a, b, c und d]:  
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von REA-Gips,  
längliche und prismatische Kornform*



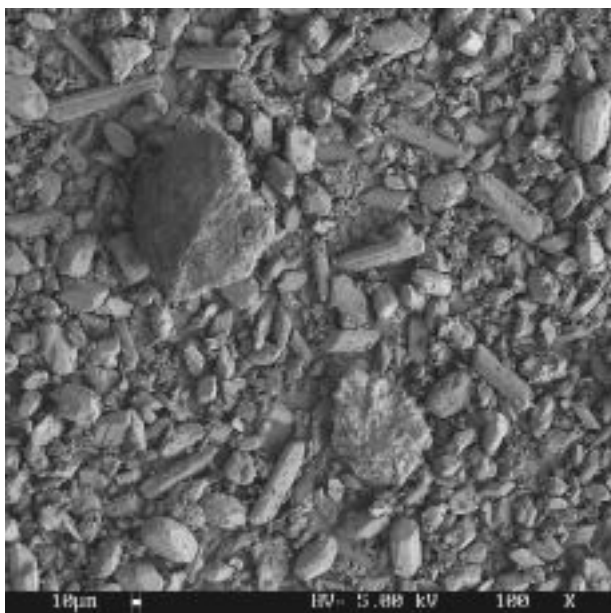
a)



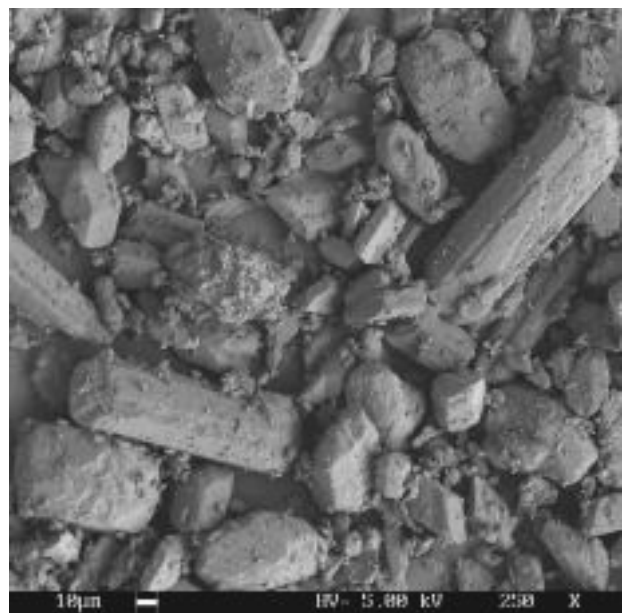
b)

**Abb. 21** [a, b]:

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Mischgips 1, Naturgips + REA-Gips im Verhältnis (80/20)*



a)



b)

**Abb. 22** [a, b]:

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Mischgips 2, Naturgips + REA-Gips im Verhältnis (50/50)*

## **IV. Angewandte Untersuchungsmethoden**

### **4.1 Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen**

Die Abb. 23 gibt eine schematische Übersicht über die zur Charakterisierung der erbrannten Stuckgipse angewandten Untersuchungsmethoden.

Die allgemeine Eigenschaften der Gipsproben wurden nach in einer Schriftenreihe „Baustoffpraktikum“ des F. A. Finger-Instituts für Baustoffkunde der Bauhaus Universität Weimar beschriebenen Methoden ermittelt [40, 41, 42]:

- Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Blaine)
- Schüttdichte (lose)
- Schüttdichte (gestampft)
- Bestimmung der Reindichte
- Einstreumenge
- Versteifungszeiten

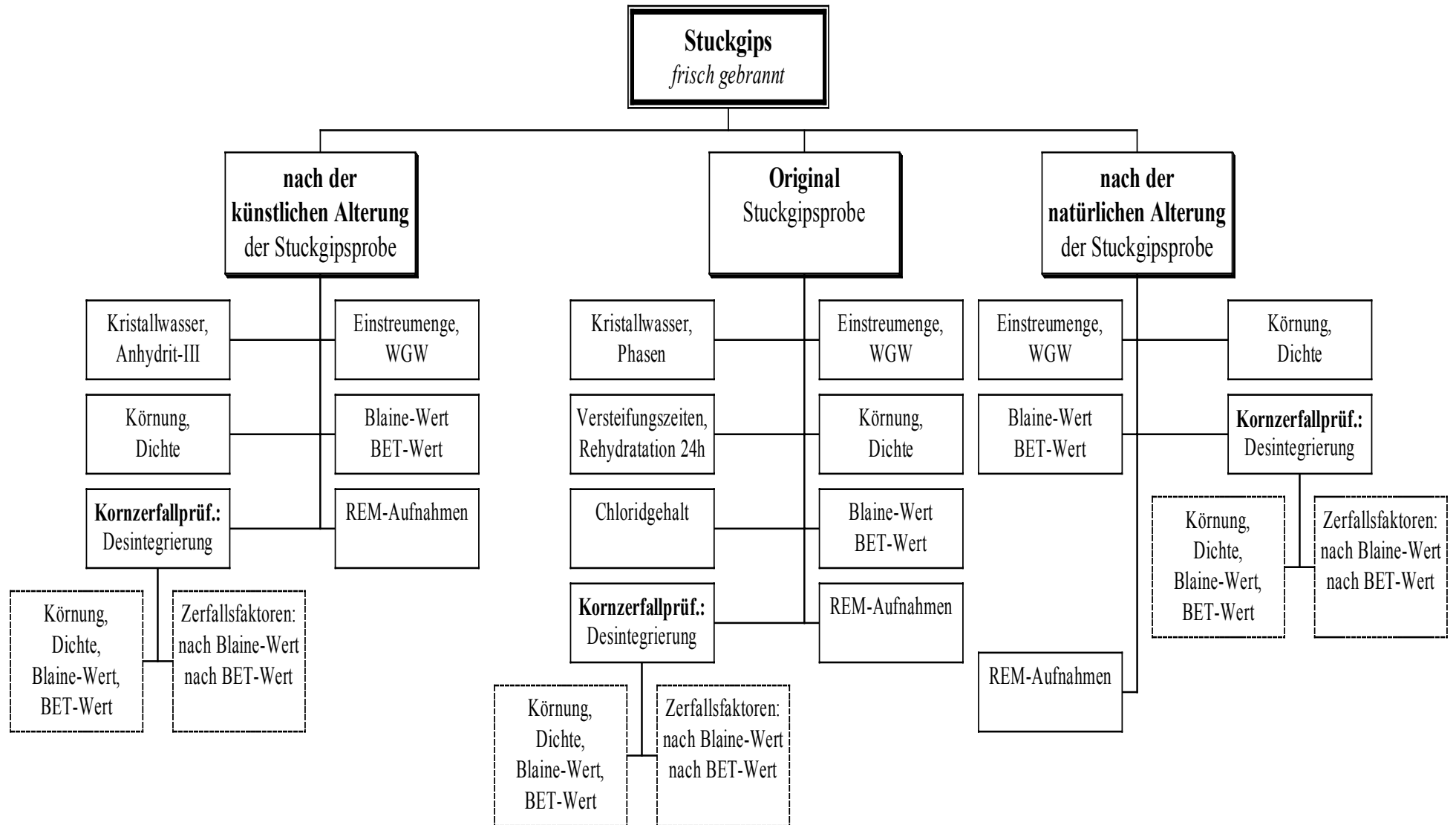
Die Bestimmung der freien Feuchte sowie des Kristallwassergehaltes erfolgte entsprechend den für Gipsbaustoffe einschlägigen Vorschriften auf Basis der Massedifferenz von Ausgangsprobe und thermisch – bis zur Massekonstanz - behandelter Probe. Die hierfür angewandten Temperaturen betrugen 40 °C bzw. 350 °C.

Weitere Untersuchungen wurden entsprechend dem Werkstandard bzw. den Werksvorschriften der Firma ‘Knauf’ durchgeführt [43].

### **4.2 Spezielle Untersuchungsmethoden**

#### **Körnungsanalyse**

Zunächst wurden durch Handsiebung die Anteile in den Fraktionen 200-315µm, 315-500µm, 500-800µm, und 800-1000µm sowie 1000-1250µm bestimmt. Mittels Luftstrahlsieb wurden die Anteile der Fraktionen 63-90µm und 90-200µm ermittelt. Der Feinkornanteil (< 63µm) der untersuchten Proben wurde mit Hilfe eines Lasergranulometers mit Nassdispergiereinheit der Firma „Malvern“ in Isopropanol gemessen. Dabei wird die Probe nach ihrer Zugabe in die Suspensionsflüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit gerührt und mittels Ultraschall (i.d.Regel 2 Minuten) dispergiert. Die Ergebnisse der Messung werden als Durchgangs- oder Rückstandswerte in Abhängigkeit von der Korngröße ausgegeben. Enthält das zu untersuchende



**Abb. 23:** Charakterisierungsgrößen für Stuckgips

Material Teilchen  $> 63 \mu\text{m}$ , deren Anteil durch vorgenannte Siebung festgestellt wird, so ist dieser Prozentsatz bei der Berechnung der Durchgangswerte nach der Malvern-messung zu berücksichtigen.

### **Bestimmung der BET-Oberfläche**

Das Sorptionsverfahren nach BET dient zur Bestimmung der inneren Oberfläche von pulverförmigen Stoffen. Dabei wird die Menge eines inerten Messgases bestimmt, die an der Oberfläche eines porösen oder feindispersen Stoffes eine sogenannte monomolekulare Schicht ausbildet. Die Menge des adsorbierten Gases hängt von der zugänglichen Oberfläche ab. Aus der zur Bedeckung einer Molekülschicht notwendigen Gasmenge und dem Platzbedarf eines Moleküls läßt sich die Oberfläche der eingewogenen Probe bestimmen. Die Versuchsdurchführung erfolgte mittels FlowSorb II 2300 (Firma Micromeritics)

### **Bestimmung des Reinheitsgrades**

Der Reinheitsgrad gibt den Dihydratanteil eines Rohgipses an. Er Reinheitsgrad errechnet sich aus dem Kristallwassergehalt und dem Faktor 4,7785. Dieser Faktor ergibt sich aus Verhältnis der Massen von Dihydrat (172,17 g) und Kristallwasser (36,03 g) eines Dihydratmoleküls.

Der Reinheitsgrad ergibt sich somit aus folgender Formel:

$$\begin{aligned}\text{Reinheitsgrad (\%)} &= \text{Kristallwasser(\%)} \times 4,7785^* \\ R^\circ (\%) &= \text{KW (\%)} \times 4,7785\end{aligned}$$

### **Nachhydratation**

Zur Bestimmung von hydratisierfähigem Material im Rohgips nach der Trocknung wird die Nachhydratation bestimmt.

Hierzu werden ca. 5 g Material in einem Tiegel ausreichend mit dest. Wasser über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten befeuchtet. Anschließend wird die Probe bei 40°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und ausgewogen.



Der Gehalt an Halbhydrat sich als Gewichts Differenz von Ein- und Auswaage bezogen auf die Einwaage. Der verwendete Korrekturfaktor von 5,37 ergibt sich aus dem Verhältnis der Massen von 1 Mol Halbhydrat und 1,5 Mol Wasser.

$$\text{Halbhydrat (\%)} = \frac{(\text{Gew.2} - \text{Gew.1}) \times 5,37 \times 100}{(\text{Gew.1} - \text{Leergewicht Tiegel})}$$

Hier sind:

Gew. 1 - Gewicht des Tiegels mit der eingefüllten Materialprobe

Gew. 2 - Gewicht der befeuchteten und anschließend bis zur Massekonstanz getrockneten Materialprobe mit Tiegel

### **Chloridbestimmung**

Die Bestimmung des Chloridgehaltes von Rohgipsen erfolgte coulometrisch nach Werksvorschrift der Firma Knauf. Für die Untersuchung wurde ein Chloridmeter vom Typ 6610 der Firma Eppendorf verwendet. Der Chloridgehalt wurde dabei auf Basis dreier Einzelmessungen ermittelt. Für den Probenaufschluss wurde das Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis entsprechend dem Chloridgehalt der Probe variiert.

### **Quantitative Bestimmung der Phasen Halbhydrat, A III und A II <sub>lös</sub>**

Bei der Phasenbestimmung ist ein schnelles, akurates Arbeiten wegen der Feuchteempfindlichkeit des A III erforderlich. Es gilt sicherzustellen, daß die Proben bis zur Wägung keinerlei Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen. Zur Kontrolle der Phasenanalyse wird parallel eine Kristallwasserbestimmung vorgenommen. Die Bestimmung der einzelnen Phasen erfolgte nach der Werksvorschrift der Firma Knauf (siehe Anlage C).

### **Bestimmung des Dihydratanteiles im Stuckgips**

Mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry oder Dynamische Differenzkalorimetrie) lässt sich der Dihydratanteil im Stuckgips bestimmen. Hierfür werden nur ca. 15 mg Probenmaterial benötigt. Zur Untersuchung wurde das DSC 120 -Analysenmodul der Firma Seiko verwendet. Das Gerät wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C / min betrieben. Im Bereich 100...190 °C wird das chemisch gebundene Wasser der Probe ausgetrieben. Für den Probentiegel wird deshalb ein höherer Wärmestrom als für den Referenz-Tiegel (Aluminium-

moxid) benötigt. Aus der bei der Auswertung vom Dihydratpeak ermittelten Enthalpie  $H$  (mJ/mg) kann über eine Eichkurve der Dihydratanteil in % abgelesen werden.

### Rehydratationsgrad (24h)

Der Rehydratationsgrad charakterisiert die Reaktivität eines Stuckgipses gegenüber Wasser. Dabei wird ermittelt, wieviel Calciumsulfatdihydrat nach einer Hydrationsdauer von 24 Stunden (Lagerung in feuchtegesättigter Luft) entsteht. Dazu wird von der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe der Kristallwassergehalt ermittelt.

Der Rehydratationsgrad ergibt sich somit aus folgender Formel:

$$\text{Rehydratationsgrad (\%)} = \text{Kristallwasser(\%)} \times 4,7785$$

$$R^{\circ} (\%) = KW (\%) \times 4,7785$$

Der Faktor 4,7785 ergibt sich aus dem Verhältnis von 1 Mol Dihydrat und 2 Mol Wasser.

### Elektronenmikroskopische Untersuchungen

In der vorliegenden Arbeit wurden alle **REM-Aufnahmen** mit dem computergesteuerten Stereoscan *LEICA S420* der Firma Leica Cambridge Ltd. angefertigt. Hierbei wurden die Beschleunigungsspannungen (3 kV oder 15 kV) und der Durchmesser der Aperturblende so gewählt, dass die Bildqualität im Bezug Schärfe und Tiefenschärfe optimal war. Die Probe war nicht gekippt ( $0^{\circ}$ ). Vor der Darstellung im Elektronenmikroskop wurden alle Proben in einer Vakuum-Bedampfungsanlage *SI50B Sputter-Coater* der Firma Edwards mit Gold (15 nm/min) bei 30 mm Arbeitsabstand und 40 mA Spannung 2 Minuten lang bedampft [44].

Für spezielle Darstellungen von Proben kam außerdem ein **Enviromental Scaning Electron Microscope** XL-30 ESEM mit integriertem Energiedispersiven Röntgenspektrometersystem zur Anwendung. Im Gegensatz zur konventionellen Hochvakuum-Rasterelektronenmikroskopie wird bei der Untersuchung im ESEM-WET Mode Wasserdampf als bilddarstellendes Gas genutzt, so dass das Mikroskop nicht nur das Austrocknen der Proben verlangsamt, sondern aktiv das Trocknen verhindert ohne die Probenstruktur zu verändern. Da nahezu keine Kontamination der Objektoberfläche auftritt, werden weder die hochauflösende Abbildung noch die Mikroanalyse durch dieses Phänomen gestört. Eine Beschichtung mit einem leitfähi-

gen Film ist ebenfalls nicht nötig, so dass auch keine „Beschichtungsartefakte“ relevant werden können [45].

Mittels **Rasterkraftmikroskop (AFM)** wurden die Oberflächentopographien der Proben in Mikrometerbereich charakterisiert. Die topographische Abbildungen, die man mit AFM bekommt, enthalten direkte Tiefeninformation. Damit können die Bilder für Rauigkeitsbestimmungen oder andere metrologische Zwecke direkt quantifiziert werden. Mit AFM können neben leitenden Proben auch Nichtleiter direkt und ohne Bedampfung, untersucht werden [46].

### **Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)**

Zur Charakterisierung der verwendeten Ausgangsmaterialien und Stuckgipse wurden ergänzend Untersuchungen mittels TG/DTA/DTG 220-Analysenmodul der Firma Seiko durchgeführt.

### 4.3 Bestimmung des Kornzerfalles

Die Ermittlung der Stabilität der Stuckgipskörner durch Benetzung mit Wasser sowie während des Mischprozesses erfolgte nach Werkstandard der Firma „Knauf“.

#### Bestimmung des Dispersionsgrades

In eine Kasserolle werden 1000 ml Leitungswasser gefüllt und darin eine Spatelspitze (ca. 0,1g) Natriumcitrat als Verzögerer gelöst. Dann werden, mit Starten der Stoppuhr, 100g ( $\pm$  0,1g) Gips rasch eingestreut. Nach einer Sumpfzeit von 30 s wird anschließend 30 s lang vorsichtig mit einem Löffel gerührt. Es ist darauf zu achten, dass durch den Rührvorgang kein Material zerkleinert wird.

Die Gipsuspension wird sofort über einen Weißbandfilter abgenutscht und der Filterrückstand mit ca. 250 ml Spiritus nachgewaschen. Schließlich wird nochmals mit ca. 100 ml Aceton nachgespült.

Nach der Filtration wird der Filterkuchen samt Filterpapier auf ein vorher gewogenes Uhrglas gegeben und in einem Umlufttrockenschrank bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die getrocknete Probe wird samt Uhrglas zurückgewogen.

Die Gewichts Differenz (Gewichtsverlust - gelöste Gipsmenge) ergibt sich hauptsächlich aus der Gipslöslichkeit und, in geringerem Maße, aus dem Anteil an organischen Verunreinigungen und leichtlöslichen Salzen sowie verdunstetes Wasser.

Danach werden der Blaine-Wert und/oder der BET-Wert sowie die Kornverteilung bestimmt. Vor den Bestimmungen wird, falls erforderlich, die Probe auf einem 0,2 mm Sieb abgesiebt, wobei Agglomerate mit einem Pinsel zerdrückt werden.

## **Bestimmung des Desintegrationsgrades**

### a) mittels ULTRA-TURRAX - für GKP-Werke

In eine 1000 ml Pulverflasche aus Kunststoff werden 285 ml Leitungswasser gefüllt und ca. 0,3 g (eine Spatelspitze) Natriumcitrat durch kurzes Aufrühren gelöst.

Dann werden sehr rasch  $300 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$  des zu prüfenden Gipses zugegeben und sofort mit dem "ULTRA - Turrax" 7 sec gerührt (Abb. 27).

Nun werden 60 - 75 ml dieser Suspension in einen 1 l Erlenmeyerkolben, der zur Hälfte mit Spiritus gefüllt ist, überführt. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen und sehr heftig geschüttelt und über einen Weißbandfilter abgenutscht.

Der Filterkuchen wird in einen zweiten Kolben, der zu 2/3 mit Aceton gefüllt ist, gegeben und wieder kräftig geschüttelt.

Diese Suspension wird über einen Rotbandfilter abgenutscht, der Rückstand auf ein Uhrglas gegeben und bei 40 °C im Umlufttrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Danach werden der Blaine-Wert und/oder der BET-Wert sowie die Kornverteilung bestimmt. Vor den Bestimmungen wird, falls erforderlich, die Probe auf einem 0,2 mm Sieb abgesiebt, wobei Agglomerate mit einem Pinsel zerdrückt werden.

### b) mittels IKA-Rührer - für GFP-Werke

In das am Laborstativ mit dem „IKA-Rührer“ (IKA LABORTECHNIK STAUFEN) installiertes 5000 ml Glas („SCHOTT“ DURAN) werden 2500 ml Leitungswasser gefüllt und ca. 0,75 g Natriumcitrat während 60 sec Rühren gelöst.

Dann werden 250 g ( $\pm 0,1 \text{ g}$ ) des zu prüfenden Gipses zugegeben und exakt 60 sec bei ca. 800 U/min gerührt (Abb. 28).

Die Gipssuspension wird sofort über einen Weißbandfilter abgenutscht und der Filterrückstand mit ca. 1000 ml Spiritus nachgewaschen. Schließlich wird nochmals mit ca. 500 ml Aceton nachgespült.

Nach der Filtration wird der Filterkuchen samt Filterpapier auf ein vorher gewogenes Uhrglas gegeben und in einem Umlufttrockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Trocknung wird samt Uhrglas zurückgewogen.

Die Gewichts Differenz (Gewichtsverlust - gelöste Gipsmenge) ergibt sich hauptsächlich aus der Gipslöslichkeit und, in geringerem Maße, aus dem Anteil an organischen Verunreinigungen und leichtlöslichen Salzen sowie verdunstetes Wasser.

Danach werden der Blaine-Wert und/oder der BET-Wert sowie die Kornverteilung bestimmt. Vor den Bestimmungen wird, falls erforderlich, die Probe auf einem 0,2 mm Sieb abgesiebt, wobei Agglomerate mit einem Pinsel zerdrückt werden.

### Ermittlung von Kenngrößen zur Bestimmung der Kornstabilität von Stuckgips

Durch Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach Blaine und nach BET sowie der Korngrößenverteilungen vor und nach Benetzung mit Wasser wird eine quantitative Beschreibung des Kornzerfalls der betrachteten Substanz möglich.

Das Ausmaß des Kornzerfalls lässt sich am besten als Quotient der jeweilig ermittelten Kennwerte darstellen. Diese Kennwerte werden nachfolgend als Zerfallsfaktoren bezeichnet. Je nach der angewandten Probenaufbereitung kann bezüglich Dispergierung und Desintegration unterschieden werden:

#### **Zerfallsfaktor nach der Blaine-Oberfläche bei Dispergierung**

$$\text{ZF}_{\text{Di}}(\text{Blaine}) = \frac{\text{Blaine-Wert vom dispergierten Gips}}{\text{Blaine-Wert vom Originalgips}}$$

#### **Zerfallsfaktor nach der BET-Oberfläche bei Dispergierung**

$$\text{ZF}_{\text{Di}}(\text{BET}) = \frac{\text{BET-Wert vom dispergierten Gips}}{\text{BET-Wert vom Originalgips}}$$

### Zerfallsfaktor nach der Blaine-Oberfläche bei Desintergration

$$\mathbf{ZF_{De} (Blaine)} = \frac{\text{Blaine-Wert vom desintegrierten Gips}}{\text{Blaine-Wert vom Originalgips}}$$

### Zerfallsfaktor nach der BET-Oberfläche bei Desintergration

$$\mathbf{ZF_{De} (BET)} = \frac{\text{BET-Wert vom desintegrierten Gips}}{\text{BET-Wert vom Originalgips}}$$

### Zerfallsvermögen auf Basis der D 50 - Werte bei Dispergierung (ermittelt nach modifizierter Weiler - Methode):

$$\mathbf{ZV_{(Di)}} = \frac{D\ 50^O - D\ 50^{Di}}{D\ 50^O} \times 100 \quad [\%].$$

hierin sind:

**D 50<sup>O</sup>** - D 50-Wert vom Originalgips;

**D 50<sup>Di</sup>** - D 50-Wert vom dispergierten Gips.

### Zerfallsvermögen auf Basis der D 50 - Werte bei Desintergration (ermittelt nach modifizierter Weiler - Methode):

$$\mathbf{ZV_{(De)}} = \frac{D\ 50^O - D\ 50^{De}}{D\ 50^O} \times 100 \quad [\%].$$

hierin sind:

**D 50<sup>O</sup>** - D 50-Wert vom Originalgips;

**D 50<sup>De</sup>** - D 50-Wert vom desintegrierten Gips.

## **4.4 Realisierung der Stuckgipsalterung**

### Künstliche Alterung von Stuckgips

Eine künstliche Alterung von Stuckgips lässt sich durch Eindüsen von geringen Mengen an Leitungswasser erreichen. Bei den Laborversuchen erfolgte sie direkt im Labor-Mischer Eirich (Type RV02). Dabei wurde dem noch ca. 95-100 °C warmen Stuckgips ca. 40 g Wasser / kg Stuckgips zugegeben. Das Eindüsen des Wassers erfolgte derart, daß keine Flüssigkeit an die Wandung bzw. den Wirbler gelangte.

### Natürliche Alterung von Stuckgips

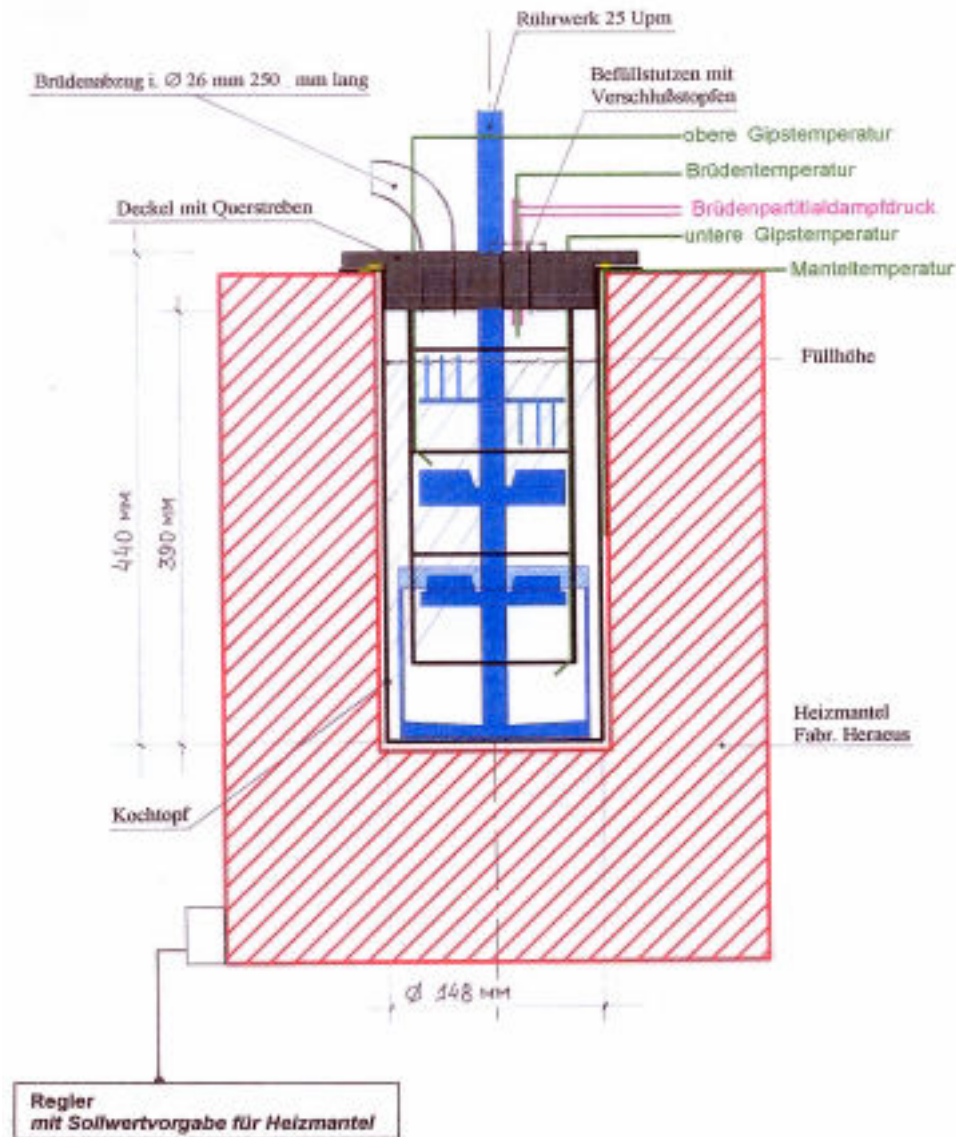
Zur natürlichen Alterung des Stuckgipses wurde das erbrannte Bindemittel 24 Stunden nach seiner Herstellung mit einer Schichtdicke von 10...15 mm in flachen Plastikschaalen ausgebreitet. Bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 65% erfolgte der natürliche Alterungsprozess. Danach wurde der Stuckgips gut vermischt und anschließend für die nachfolgende Untersuchungen sofort verwendet.



## V. Herstellung von Stuckgips unter Laborbedingungen

### 5.1 Der Technikumskocher

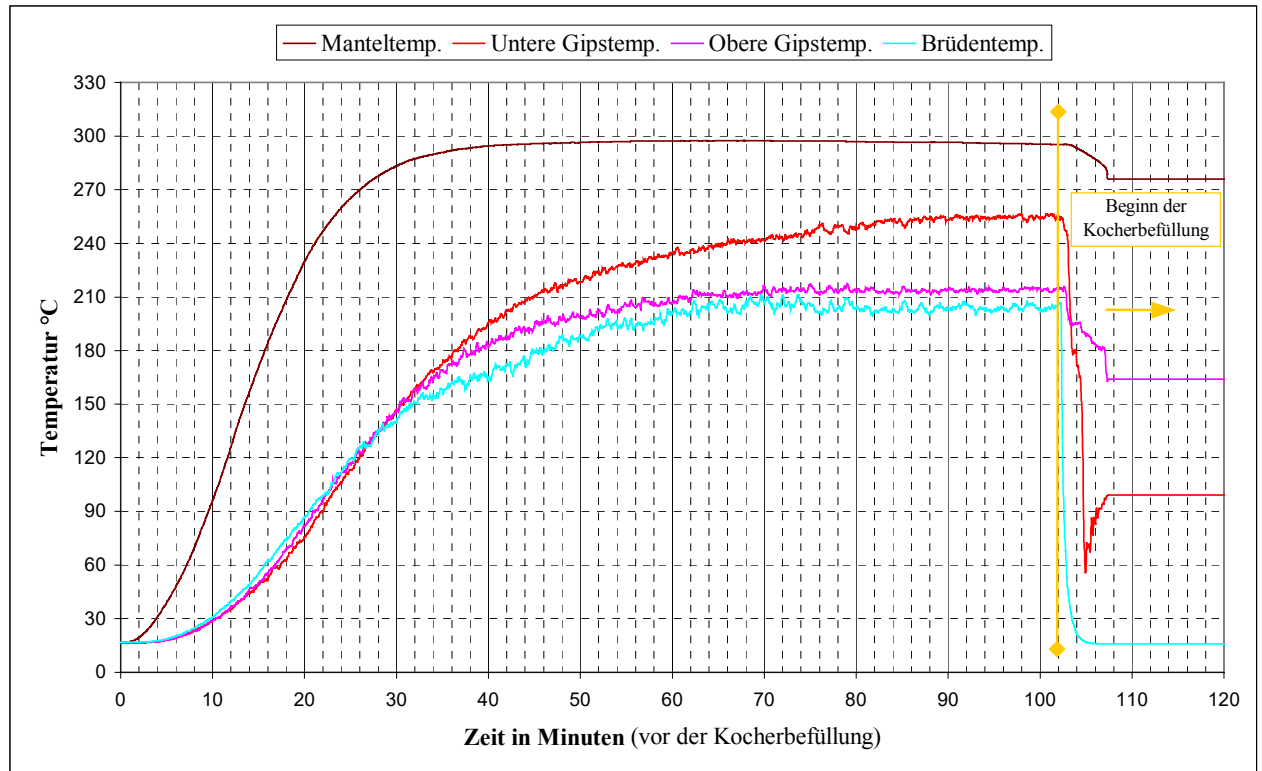
Für die Kocherversuche wurde ein modifizierter Technikumskocher der Firma „Heraeus“ mit einem Innenvolumen von ca. 10 Litern verwendet. Die notwendige Messtechnik (AHLBORN Mess- und Regelungstechnik) für die Online-Messung von Temperatur und Druck wurde in Eigenleistung installiert (Abb. 24).



*Abb. 24: Technikumskocher (Schema)*

Zur Herstellung (Brennen) des Bindemittels wird der Heizmantel des Kochers zunächst in ca. 2 h auf 300 °C erwärmt, bis die jeweiligen Temperaturen an den 4 Messstellen über 10 Minuten einen konstanten Wert annehmen (Abb. 25). Dann wird das Ausgangsmaterial in den

Kocher innerhalb von 10 Minuten eingefüllt. Dabei wird eine konstante Füllhöhe (33 cm) angestrebt, damit die Fläche zur Wärmeübertragung jeweils identisch ist. Die Temperatur- und Druckmesswerte werden per Datenlogger und PC erfasst.



**Abb. 25:** Temperaturverlauf während der Kochererhitzung

Vorversuche haben gezeigt, dass man einen gut und vollständig gebrannten Stuckgips im Technikumskocher dann erhält, wenn die Materialtemperatur im unteren Kocherteil ca. 170°C erreicht.

Die Materialtemperatur im oberen Teil des Kochers wird stark von der Fluidisierung des Ausgangsstoffes beeinflusst und ist abhängig von der Korngrößenverteilung. Da die Korngrößenverteilung für die verwendeten Gipse differierten, wurden im oberen Kocherteil unterschiedliche Temperaturen gemessen. Diese Messgröße eignete sich daher nicht zur Bestimmung der Kochzeit (Ende des Brennprozesses).

Die Kochzeit ergibt sich somit als jene Zeit, die von Einfüllbeginn bis zum Erreichen einer Materialtemperatur von ca. 170 °C im unteren Kocherteil erforderlich ist.

Der Brennprozess wird dann durch Abnehmen des Deckels des Kochergefäßes und sofortige Herausnahme des Kochertopfes aus dem Heizmantel abgebrochen.

Das erbrannte Material wird aus dem Kochertopf sofort in eine Kühlbox (Fassungsvolumen ca. 30 Liter) gegeben. Diese Kühlbox besteht aus Aluminium (hohe Wärmeleitfähigkeit) und hat eine Fassform. Mittels Deckel wird ein nahezu luftdichter Verschluss erzielt. Die Lagerzeit in der Kühlbox beträgt bis zur luftdichten Verpackung ca. 15h.

Die Brudentemperatur (Temperatur der feuchten Luft über dem Material) lieferte keine Hinweise bezüglich des Brennverhaltens der jeweiligen Gipse.

## 5.2 Übersicht über die durchgeführten Laboruntersuchungen

Die nachfolgende Tabelle 6, gibt eine Übersicht über die mittels Technikumkocher durchgeführten kleintechnischen Versuche zur Herstellung von Stuckgipsen. Auf Grund der Vielzahl der Ausgangsmaterialien sowie der Herstellungs- und Lagerungsbedingungen waren ca. 40 Bindemittelproben zu untersuchen.

**Tabelle 7:** Die durchgeführten Kocherversuche und nachfolgende Alterungsversuche mit Stuckgips

|                                                      | Naturgips 1 | Naturgips 2 | REA-Gips | Mischgips 1 | Mischgips 2 |
|------------------------------------------------------|-------------|-------------|----------|-------------|-------------|
| <b>Unbehandelt</b><br>„ohne“                         | ✕   ■       | ✕ ● ■       | ✕ ● ■    | ✕ ● ■       | ✕ ● ■       |
| <b>Behandelt:</b><br>mit 0,1 Gew.% CaCl <sub>2</sub> | ✕ ● ■       | ✕ ● ■       | ✕ ● ■    | ✕ ● ■       | ✕ ● ■       |
| mit 0,2 Gew.% CaCl <sub>2</sub>                      | ✕           |             |          |             |             |
| mit 0,4 Gew.% CaCl <sub>2</sub>                      | ✕           |             |          |             |             |

✕ Stuckgips aus kleintechnischem Kocherversuch

● Stuckgips aus kleintechnischem Kocherversuch, künstlich gealtert

■ Stuckgips aus kleintechnischem Kocherversuch, natürlich gealtert

### 5.3 Die Herstellung von nicht aridisierten Stuckgipsen

Alle fünf Ausgangsstoffe wurden nach dem zuvor beschriebenen Regime gebrannt. Die entsprechenden Kennwerte sind aus Tabelle 8 zu entnehmen.

**Tabelle 8:** Kennwerte der Kocherversuchen mit unbehandelten Gipsen (Dihydrate)

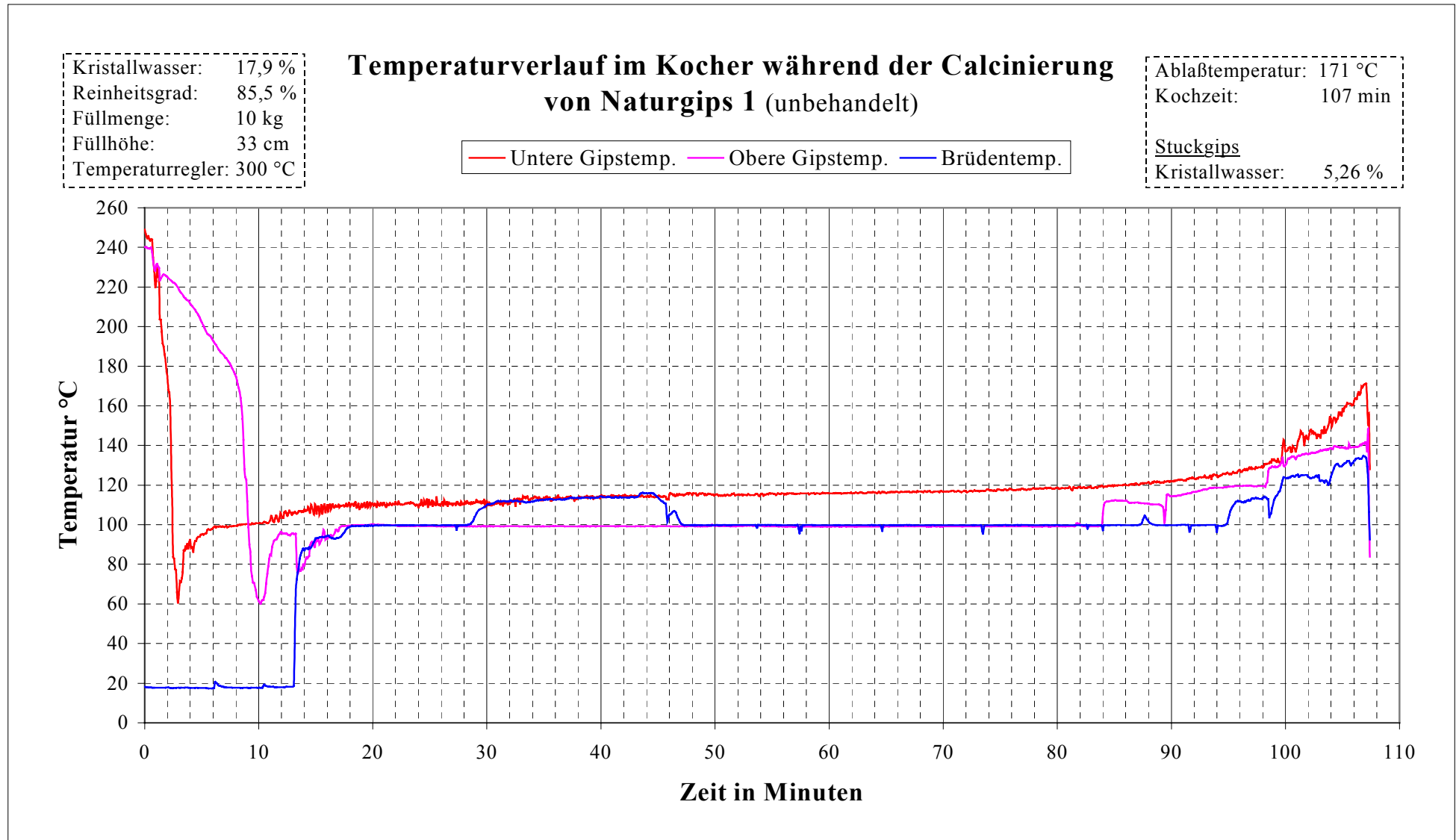
| Probenbezeichnung              | Einheit    | <u>Naturgips 1</u> | <u>Naturgips 2</u> | <u>REA-Gips</u> | <u>Mischgips 1</u> | <u>Mischgips 2</u> |
|--------------------------------|------------|--------------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| Rohgips:                       |            |                    |                    |                 |                    |                    |
| Schüttgewicht                  | g/l        | 1.314              | 1.397              | 1.100           | 1.382              | 1.294              |
| Kristallwassergehalt           | %          | 17,9               | 16,6               | 19,4            | 17,3               | 18,1               |
| Reinheit (bezog. auf Dihydrat) | %          | 85,5               | 79,3               | 92,7            | 82,7               | 86,5               |
| <b>Füllhöhe</b>                | <b>cm</b>  | <b>33</b>          | <b>33</b>          | <b>33</b>       | <b>33</b>          | <b>33</b>          |
| Ablaßtemperatur                | °C         | 171                | 175                | 168             | 175                | 173                |
| <b>Kochzeit</b>                | <b>min</b> | <b>107</b>         | <b>133</b>         | <b>113</b>      | <b>112</b>         | <b>107</b>         |
| <u>Stuckgips:</u>              |            |                    |                    |                 |                    |                    |
| Kristallwassergehalt           | %          | 5,26               | 5,42               | 5,98            | 5,20               | 5,15               |

Die zeitlichen Temperaturänderungen während des Brennprozesses zeigt Abb. 26 am Beispiel eines Naturgipses. Hier sind deutlich die Temperaturunterschiede zwischen unterem und oberem Kocherteil zu erkennen. Bei Erreichen von 170 °C (im unteren Kocherteil) nach 107 Minuten Kochzeit wurde der Brennprozess abgebrochen. Dabei beträgt der Kristallwassergehalt von 5,26 %.

Im Vergleich beider Naturgipsproben (siehe auch Anlage D) zeigt sich eine längere Kochzeit bei Naturgips 2 ( $t_{\text{Kochzeit}} = 133$  Minuten). Diese hängt mit unterschiedlichen Entstehungsbedingungen (paläologische Unterschiede im Ablagerungsraum von Naturgips 1 und Naturgips 2 in der Keuperformation) zusammen. Die größere Kompaktheit des Naturgipses 2 ist eine weitere Ursache für eine langsamere Entwässerung und darüber hinaus für einen höheren Energieaufwand bei der Calcinierung, trotz eines geringeren Dihydratanteils.

Um die gewünschte Füllhöhe von 33 cm im Kocher beim Kocherversuch mit Naturgips 2 zu erreichen, war es notwendig 2 Kilogramm mehr Material als bei Naturgips 1 (Materialmenge für einen Kocherversuch 10 kg), in den Kocher zu füllen. Dies führt natürlich auch zu einer längeren Kochzeit.

Beim REA-Gips führt die relativ enge Kornverteilung zu einer guten Fluidisierung des Materials, was eine gute und gleichmäßige Wärmeübertragung vom Material zur Folge hat.



**Abb. 26:** Beispiel des Temperaturverlaufes bei der Entwässerung

Deshalb sind in diesem Fall die gemessenen Materialtemperaturen nahezu gleich (siehe Anlage D). Trotz höheren Dihydratgehaltes (höhere Reinheit) beträgt die Kochzeit nur 113 Minuten.

Die Vorteile des REA-Gipses dominieren beim Brennen der Mischgipse. Dabei führt die Fluidisierung zu deutlich kürzeren Kochzeiten (ca. 110 Minuten) und zu einer gleichmäßigeren Temperaturverteilung im Technikumskocher (siehe Anlage D) trotz des höheren Dihydratgehaltes (Reinheit) im Ausgangsmaterial.

### 5.3.1 Thermische Messungen mittels TG-, DTG- und DSC-Technik

Mittels TGA-DTG und DSC Technik wurden eine Reihe von thermischen Messungen durchgeführt, um den Ablauf der Entwässerung der einzelnen Gipse im Kocher genauer betrachten zu können. Alle fünf Ausgangsgipse (unbehandelte Dihydrate) wurden vor der Messung im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet. Von jeder Gipsprobe wurde eine Doppelmessung (TG-DTG und DSC-Technik) durchgeführt.

Die Probenmenge für TG-DTG-Bestimmungen betrug ca. 40 mg pro Messung. Die Messungen wurden bei folgenden Bedingungen realisiert:

| Start Temperatur<br>[°C] | Ende Temperatur<br>[°C] | Aufheizrate<br>[°C/min] | Gas-Stickstoff<br>[ml/min] | Reference                      |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 25.0                     | 500.0                   | 10.0                    | 300                        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

Für die Messungen mittels DSC-Technik wurde ein größerer Silber-Tiegel verwendet. Die Gipsmenge im Tiegel betrug ca. 80 mg pro Messung. Die Messbedingungen hierbei waren folgende:

| Start Temperatur<br>[°C] | Ende Temperatur<br>[°C] | Aufheizrate<br>[°C/min] | Gas-Stickstoff<br>[ml/min] | Reference                      |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 20.0                     | 300.0                   | 3.0                     | 50                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |

Bei der Auswertung der Messergebnisse wurden folgende Kennwerten verglichen:

#### TG-Kurve (Thermogravimetrie)

Gewichtsabnahme (Kristallwassergehalt) und derer Temperaturbereich (beispielhaft am Abb. 27, Ergebnisse der TG-DTG Messung des Naturgipses 1 als Funktion der Temperatur);

### DTG-Kurve (Differentialthermogravimetrie)

Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme zum Zeitpunkt des Maximalpeaks und Temperatur an diesem Punkt (beispielhaft am Abb. 27 und 28, Ergebnisse der TG-DTG Messung des Naturgipses 1 in Funktion der Zeit);

### DSC-Kurve (Differentialscanningkalorimetrie)

Energiemenge und derer Temperaturbereich (beispielhaft am Abb. 29, Ergebnisse der DSC-Messung des Naturgipses 1 in Funktion der Temperatur).

Die Kennwerte der thermischen Messungen von allen fünf Dihydraten sind in der Tabelle 9 zusammengestellt.

***Tabelle 9: Kennwerte<sup>\*)</sup> der Thermischen Messungen mittels TG-DTA und DSC Technik***

| Probenbezeichnung                          | Einheit      | Naturgips 1  | Naturgips 2  | REA-Gips     | Mischgips 1  | Mischgips 2  |
|--------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <u>TG:</u>                                 |              |              |              |              |              |              |
| Kristallwassergehalt                       | %            | 17,6         | 16,6         | 19,9         | 17,5         | 17,8         |
| im Temperaturbereich                       | °C           | 89,9...225,4 | 91,3...223,5 | 66,9...236,9 | 70,5...226,8 | 69,0...232,5 |
| <u>DTG:</u>                                |              |              |              |              |              |              |
| <b>Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme</b> | <b>%/min</b> | <b>3,475</b> | <b>3,111</b> | <b>3,591</b> | <b>3,273</b> | <b>3,320</b> |
| bei Peak Maximal $\Rightarrow T$           | °C           | 143,8        | 142,4        | 143,0        | 143,4        | 143,0        |
| <u>DSC:</u>                                |              |              |              |              |              |              |
| Energiemenge                               | mJ/mg        | 400,3        | 368,5        | 444,2        | 393,6        | 396,8        |
| im Temperaturbereich                       | °C           | 91,4...189,0 | 90,8...186,3 | 75,6...189,0 | 83,1...187,7 | 82,3...190,5 |

<sup>\*)</sup> Mittelwerte, berechnet aus der Doppelmessung

Die an der TG-Kurve ermittelte Gewichtsabnahme ergibt den Kristallwasserwert der Probe. Die berechneten Mittelwerte der Gewichtsabnahme der einzelnen Dihydrate stimmen weitgehend mit den mittels Muffelofen ermittelten Kristallwasserwerten überein.

Bemerkenswert ist, dass beim REA-Gips (im Vergleich zu Naturgips) die Entwässerungsphase früher einsetzt. Die Temperatur zu Beginn der Entwässerungsphase des REA-Gipses beträgt 66,9 °C, bei den Naturgipsen beläuft sich der Vergleichswert auf 89,9 °C (Naturgips 1) bzw. 91,3 °C (Naturgips 2) (siehe Tabelle 9). Die Ergebnisse bestätigen, dass der REA-Gips leichter als der Naturgips zu entwässern ist. Dies liegt an der relativ engen Kornverteilung und der damit verbundenen geringen Packungsdichte der Partikel, die eine „gute Fluidisierung“ des Materials bedingen.

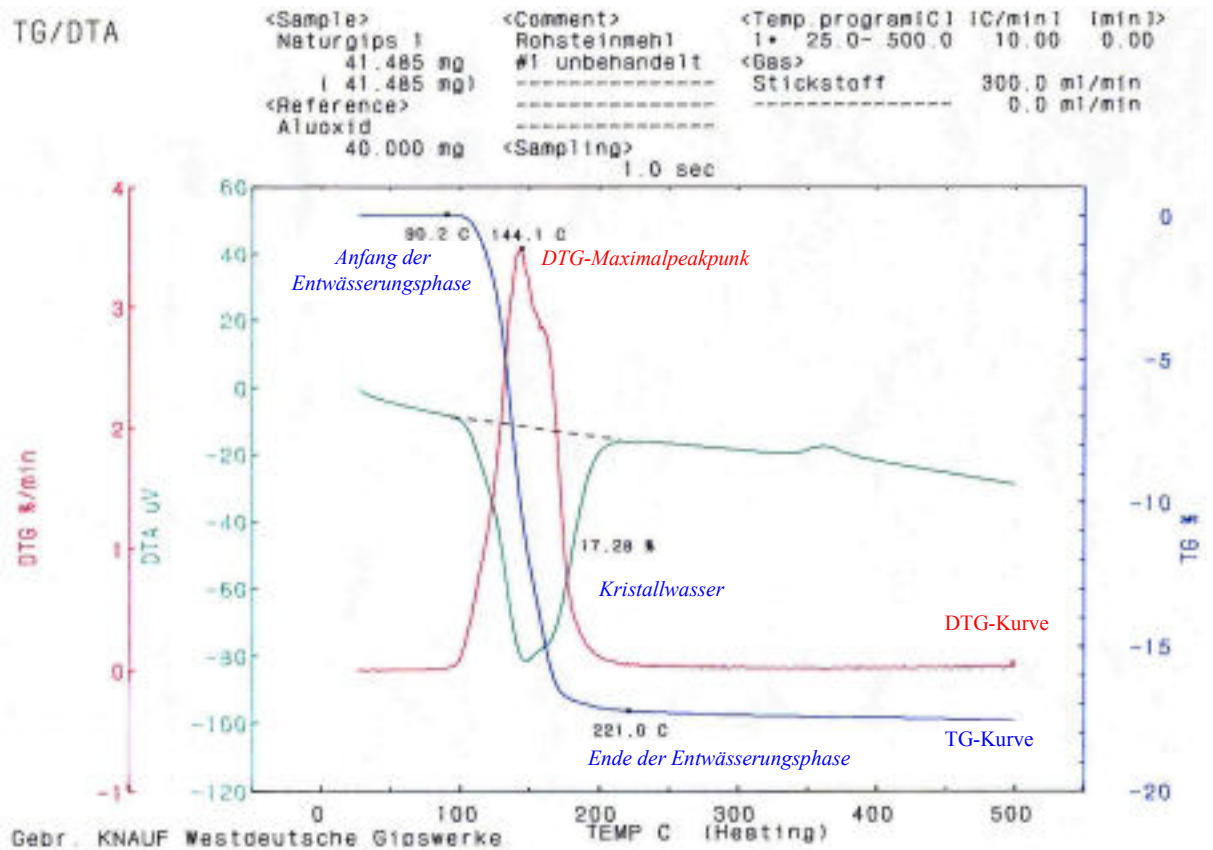


Abb. 27: Ergebnisse der TG-DTG Messung von Naturgips 1 in Temperaturachse

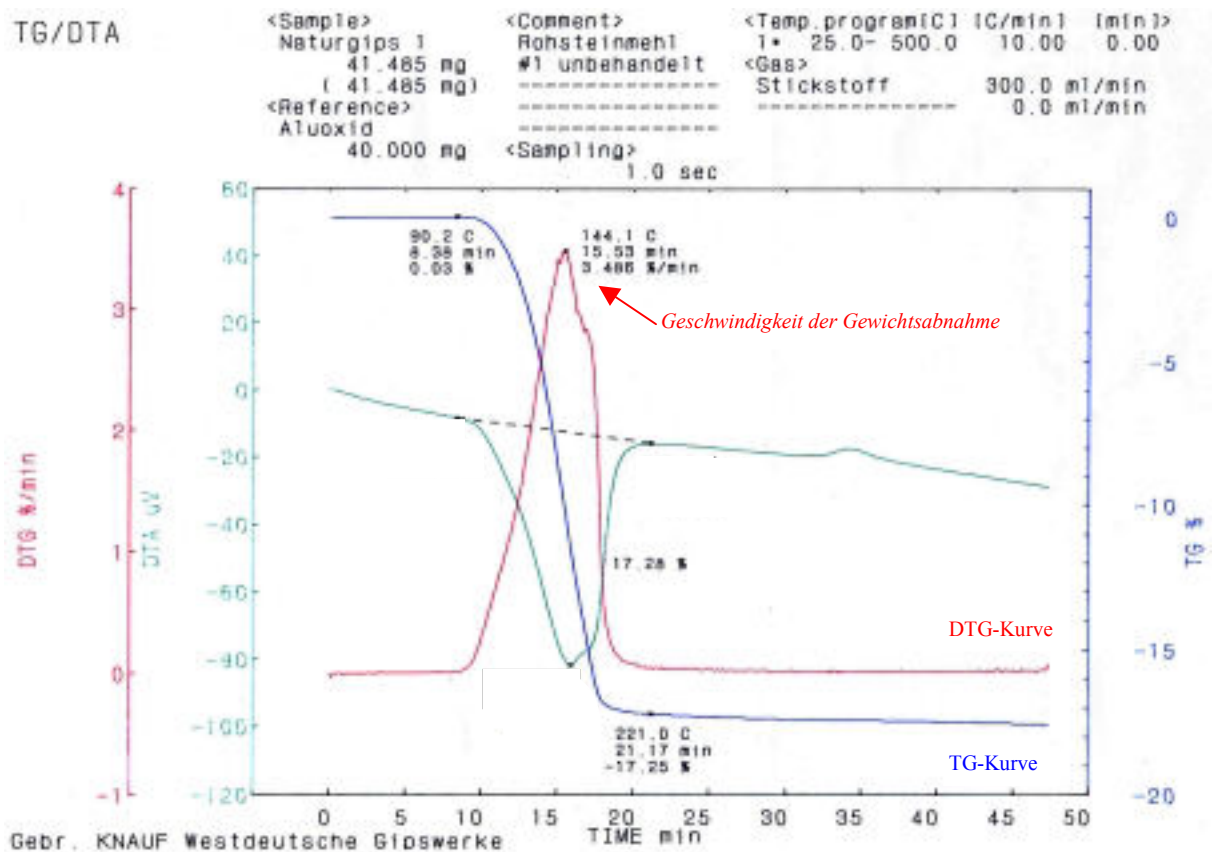
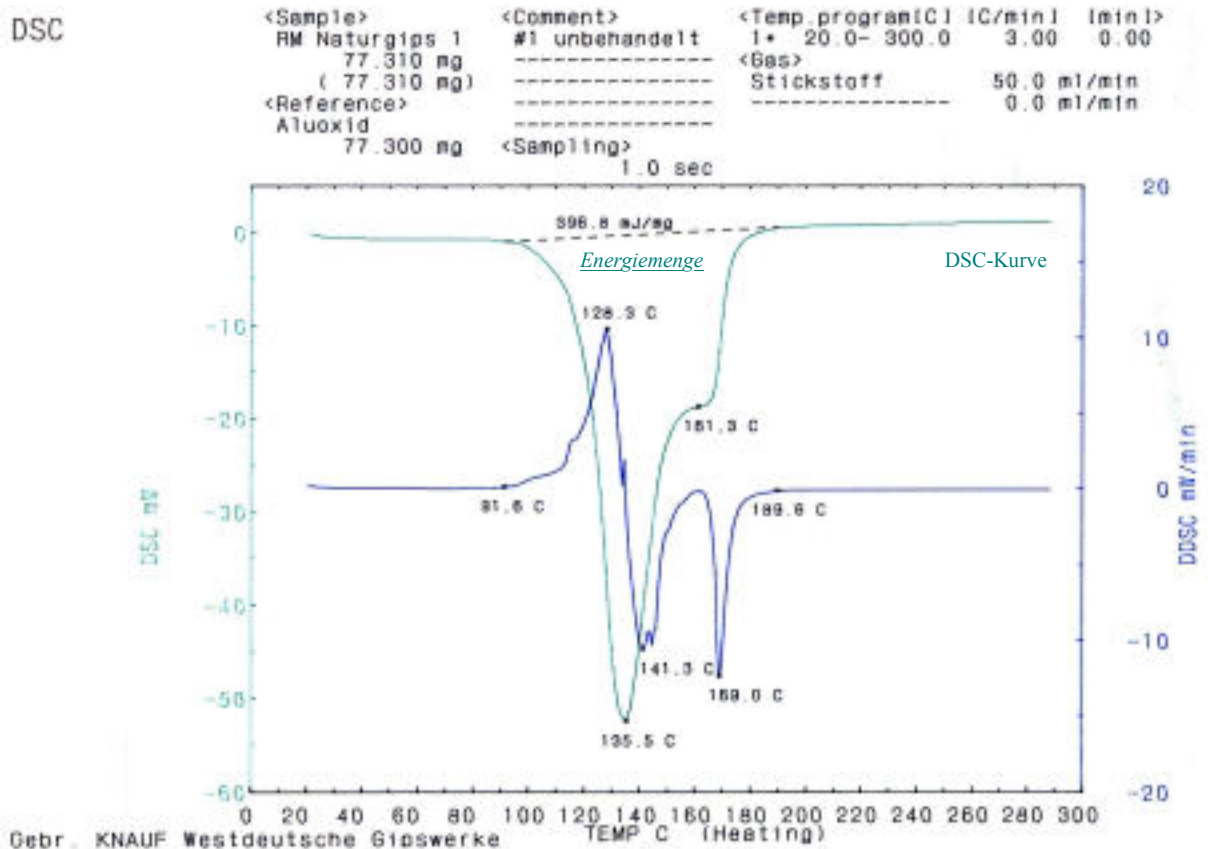


Abb. 28: Ergebnisse der TG-DTG Messung von Naturgips 1 in Zeitachse





**Abb. 29:** Ergebnisse der DSC-Messung des Naturgipses 1 in Temperaturachse

Aus der DTG-Kurve (Maximaler Peak) wurde ein Wert bestimmt, der die prozentuale Gewichtsabnahme des Dihydrates pro Zeiteinheit (Minute) während der Entwässerung angibt. Dieser Wert ist als ein Kennwert zur Charakterisierung der thermischen Entwässerbarkeit des jeweiligen Dihydrates zu sehen und wird als „Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme“ bezeichnet.

Mit Hilfe dieses Kennwertes lässt sich nachweisen, dass die Kompaktheit des Ausgangsgipses einen Einfluss auf die Entwässerung hat. Der Naturgips 2 hat, auf Grund seiner ausgeprägten Kompaktheit, eine vergleichsweise niedrige Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme von 3,11 %/min (siehe Tabelle 9). Daher ist bei der Entwässerung eines derartigen Dihydrates mit längeren Kochzeiten zu rechnen. Beim Naturgips 1 wurde mit 3,47 %/min ein deutlich größerer Wert ermittelt. Seine Kornstruktur ist – wie Untersuchungen mittels REM zeigen – nicht so kompakt. Die Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme beträgt beim REA-Gips 3,59 %/min, was eine noch schnellere Entwässerung dieses Gipses bedeutet. Somit wird die kürzere Kochzeit beim Kocherversuch mit REA-Gips trotz seinen höheren Dihydratgehaltes (höhere Reinheit) noch einmal bestätigt. Bei den Mischgipsen dominieren die Vorteile des REA-Gipses: je

höher der REA-Gips Anteil im Mischgips, desto größer die Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme.

Mittels Differentialscanningkalorimetrie (DSC) wurden alle fünf Dihydrate untersucht. Bei dieser Untersuchung ist die Energiemenge gemessen worden, die für die vollständige Entwässerung des Dihydrates (des Kristallwassergehaltes) notwendig ist. Die Untersuchungsergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 9 dargestellt.

Natürlich ist der Energieaufwand zur Entwässerung der Probe um so größer, je höher der Kristallwassergehalt ist. Mit 19,9 % Kristallwassergehalt (Reinheit bezogen auf Dihydrat 95,1 %) hat der REA-Gips den höchsten Reinheitsgrad unter den fünf Ausgangsgipsen. Dementsprechend wurden bei der Entwässerung mit 444,2 mJ/mg mehr Energie verbraucht, als bei den anderen Gipsen mit geringerem Kristallwassergehalt.

### 5.3.2 Charakterisierung der erbrannten Stuckgipse

Wesentliche Merkmale des gebrannten Stuckgipses sind die Phasenzusammensetzung, der Wasserbedarf sowie die Änderung der spezifischen Oberfläche durch den Brennprozess. Diese und weitere Angaben sind in der Tabelle 10 zusammengefasst.

Der Dihydratgehalte sind auf (unterschiedliche Mengen) Anbackungen unter dem Kocherdeckel zurückzuführen.

Der Stuckgips aus dem Naturgips 2 hat mit 5,42 % etwas höheren Kristallwassergehalt als der Stuckgips 1 sowie eine relativ lange Entwässerungszeit von 133 min. Er erreicht, trotz des niedrigeren Reinheitsgrades, fast die gleiche Ablassstemperatur. Dies erklärt sich durch die große Kompaktheit der Kornstruktur dieses zweiten Dihydrates (Naturgips 2). Außerdem kam es in diesem Fall zu keiner guten Fluidisierung im Kocher. Die vergleichsweise kurzen Versteifungszeiten (VB=5:40 min und VE=10:50 min) sind im Zusammenhang mit dem hohen Dihydratgehalt zu sehen.

Der Stuckgips aus REA-Gips weist die für das verwendete Ausgangsmaterial typische sehr feine Körnung auf ( $D_{50}$ -Wert = 31,5  $\mu\text{m}$ ). Aufgrund der starken Zunahme der BET-Oberfläche während des Brennprozesses (von 0,79  $\text{m}^2/\text{g}$  auf 10,83  $\text{m}^2/\text{g}$ ) ist die Einstreumenge mit 158 g relativ gering (WGK = 0,63). Die Änderung der Blaine-Oberfläche ist in diesem Maß nicht nachzuweisen (Zunahme von 1,53 auf lediglich 2,45  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Der Rehydratationsgrad ist sehr hoch (24 h Rehydratation = 97,9 %). Die Versteifungszeiten bewegen sich im üblichen Bereich: VB 6:00 min und VE 15:30 min.

Die untersuchten Mischgipse zeichneten sich durch eine gute Fluidisierung aus. Mit der Zugabe von REA-Gips (sehr hoher Reinheitsgrad) in Mengen von 20 % bis 50 % zum Naturgips 2 hat sich der Anteil an schnell reagierenden Phasen, wie Halbhydrat und Anhydrit III, im Vergleich zu Stuckgips aus dem Naturgips 2 erhöht (Verringerung des Kristallwassergehaltes).

**Tabelle 10:** Kennwerte der gebrannten Stuckgipse (unaridisiert)

|                                               | Einheit                         | Stuckgips aus                |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1                  | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| Kristallwasser                                | %                               | 5,26                         | 5,42                         | 5,98                         | 5,20                         | 5,15                         |
| <u>Phasen:</u>                                |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| Halbhydrat                                    | %                               | 76,8                         | 71,2                         | 89,9                         | 74,4                         | 74,5                         |
| Anhydrit III                                  | %                               | 2,8                          | 0,0                          | 3,4                          | 0,5                          | 7,0                          |
| Anhydrit II,s                                 | %                               | 2,2                          | 2,3                          | 2,4                          | 3,5                          | 3,3                          |
| Dihydrat                                      | %                               | 0,3                          | 1,5                          | 0,5                          | Spuren                       | 0,0                          |
| freie Feuchte                                 | %                               | 0,0                          | 0,1                          | 0,0                          | 0,0                          | 0,0                          |
| Einstreumenge/WGW                             | g/---                           | 192 / 0,52                   | 219 / 0,46                   | 158 / 0,63                   | 202 / 0,50                   | 178 / 0,56                   |
| VB/VE                                         | min:sek                         | 9:47/22:35                   | 5:40/10:50                   | 6:00/15:30                   | 7:30/18:00                   | 8:45/20:35                   |
| 24 h Rehydratation                            | %                               | 85,9                         | 81,0                         | 97,9                         | 82,5                         | 87,9                         |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                      | %                               | 1,5                          | 0,9                          | 0,0                          | 0,9                          | 0,9                          |
| >500 µm                                       | %                               | 25,5                         | 27,9                         | 0,0                          | 24,1                         | 16,5                         |
| >200 µm                                       | %                               | 49,5                         | 53,1                         | 0,0                          | 47,1                         | 30,9                         |
| >64 µm                                        | %                               | 66,5                         | 69,0                         | 0,2                          | 59,2                         | 39,0                         |
| <b>D 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>                       | <b>193,7</b> [189,8]         | <b>233,0</b> [224,7]         | <b>31,5</b> [30,9]           | <b>157,2</b> [94,0]          | <b>44,2</b> [39,8]           |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>7,94</b> [2,05]           | <b>7,09</b> [1,74]           | <b>10,83</b> [0,79]          | <b>8,91</b> [1,59]           | <b>11,02</b> [1,25]          |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>4.216</b> [1.670]<br>0,42 | <b>3.269</b> [1.449]<br>0,42 | <b>2.247</b> [1.529]<br>0,57 | <b>3.361</b> [1.582]<br>0,42 | <b>2.467</b> [1.563]<br>0,48 |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | 2,641 [2,369]                | 2,657 [2,397]                | 2,635 [2,346]                | 2,671 [2,385]                | 2,656 [2,368]                |
| Chlorid-Gehalt                                | ppm <sup>1)</sup>               | 62                           | 127                          | 106                          | 111                          | 108                          |
| berechneter CaCl <sub>2</sub> -Gehalt         | ppm <sup>1)</sup>               | 97                           | 199                          | 166                          | 174                          | 169                          |

Schüttgewicht beträgt beim Stuckgips aus Naturgips 1 „lose“ 1.237 [g/l] bzw. „gestampft“ 1.852 [g/l]

<sup>1)</sup> ppm = mg/kg

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der Calcinierung angegeben

Die vorher in Dihydraten bestimmte Chloridmenge ist nach der Calcinierung in Stuckgipsen nachgewiesen worden.

Die im Technikumsmaßstab erbrannten Stuckgipse entsprechen in ihren Kennwerten durchschnittlichen in Produktionsanlagen hergestellten Stuckgipsen.

### 5.3.3 Einfluss der Ausgangsstoffe auf die Kornstabilität von Stuckgips

Probleme in technischen Prozessen ergeben sich durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Kornzerfall. Um diesen zu beschreiben wurden solche Kriterien wie ‘Zerfallsfaktor’ und ‘Zerfallsvermögen’ eingeführt. Die Veränderungen der Oberflächenverhältnisses durch Kontakt mit dem Anmachwasser, auf deren Basis die hygro-mechanische Stabilität charakterisiert werden kann, sind in nachfolgender Tabelle 11 angegeben.

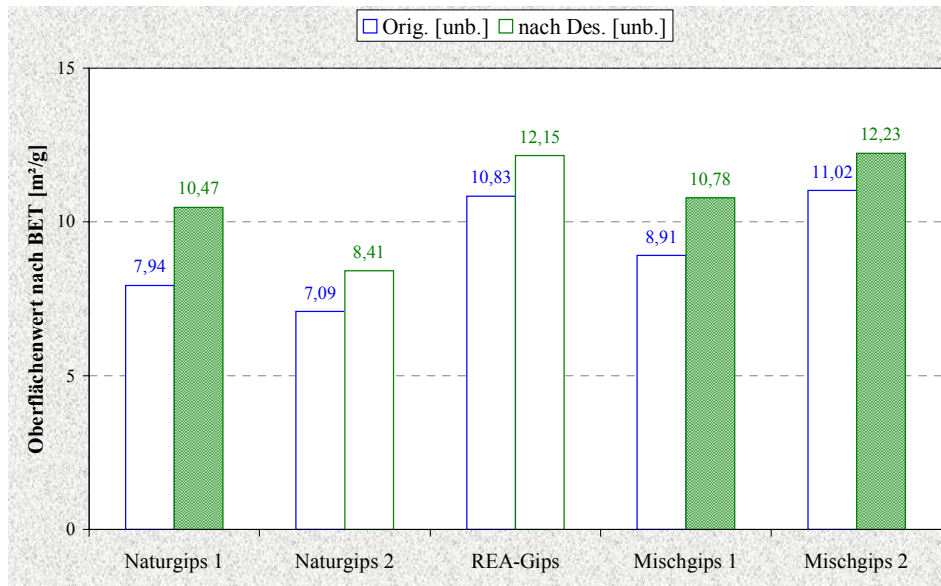
**Tabelle 11:** Ergebnisse der Desintegrationsprüfung der im Technikum erbrannten Stuckgipse (unaridisiert)

|                                               |                                 | Stuckgips aus                 |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1                   | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| <b>Nach Desintegration:</b>                   |                                 |                               |                              |                              |                              |                              |
| Gewichtsverlust<br>(gel. Stg. Menge)          | %                               | 8,7                           | 8,8                          | 8,8                          | 9,3                          | 9,1                          |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                                 |                               |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                      | %                               | 0,4                           | 0,5                          | 0,0                          | 0,6                          | 0,2                          |
| >500 µm                                       | %                               | 9,9                           | 23,1                         | 0,0                          | 17,1                         | 9,4                          |
| >200 µm                                       | %                               | 30,4                          | 47,4                         | 0,0                          | 40,6                         | 23,4                         |
| >64 µm                                        | %                               | 45,8                          | 63,2                         | Spuren                       | 50,8                         | 29,4                         |
| <b>D 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>                       | <b>34,8</b> [193,7]           | <b>170,7</b> [233,0]         | <b>15,8</b> [31,5]           | <b>69,4</b> [157,2]          | <b>25,1</b> [44,2]           |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>10,47</b> [7,94]           | <b>8,41</b> [7,09]           | <b>12,15</b> [10,83]         | <b>10,78</b> [8,91]          | <b>12,23</b> [11,02]         |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>11.319</b> [4.216]<br>0,45 | <b>3.709</b> [3.269]<br>0,45 | <b>4.444</b> [2.247]<br>0,60 | <b>6.210</b> [3.361]<br>0,46 | <b>6.446</b> [2.467]<br>0,51 |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | 2,681 [2,641]                 | 2,677 [2,657]                | 2,660 [2,635]                | 2,702 [2,671]                | 2,696 [2,656]                |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der Kornzerfallprüfung angegeben

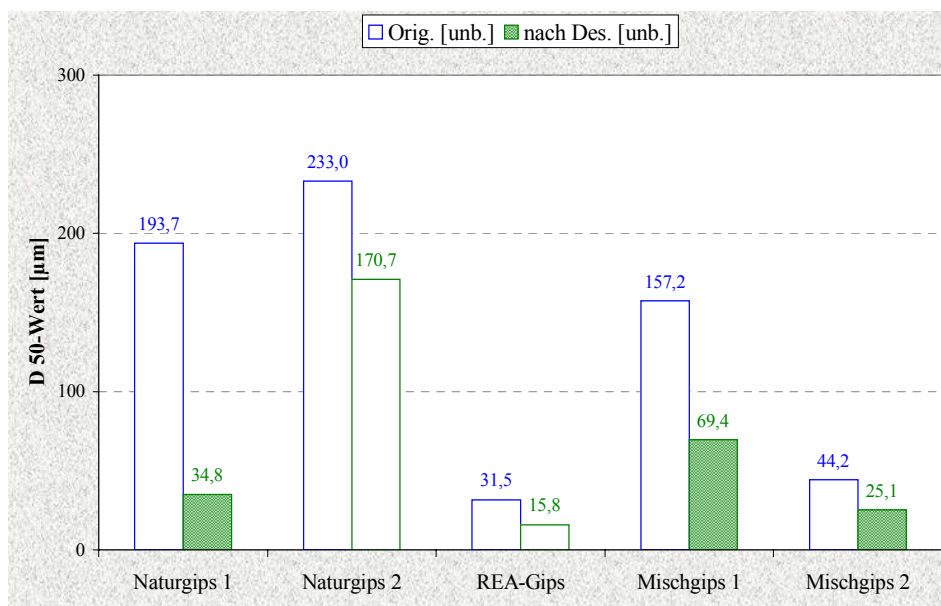
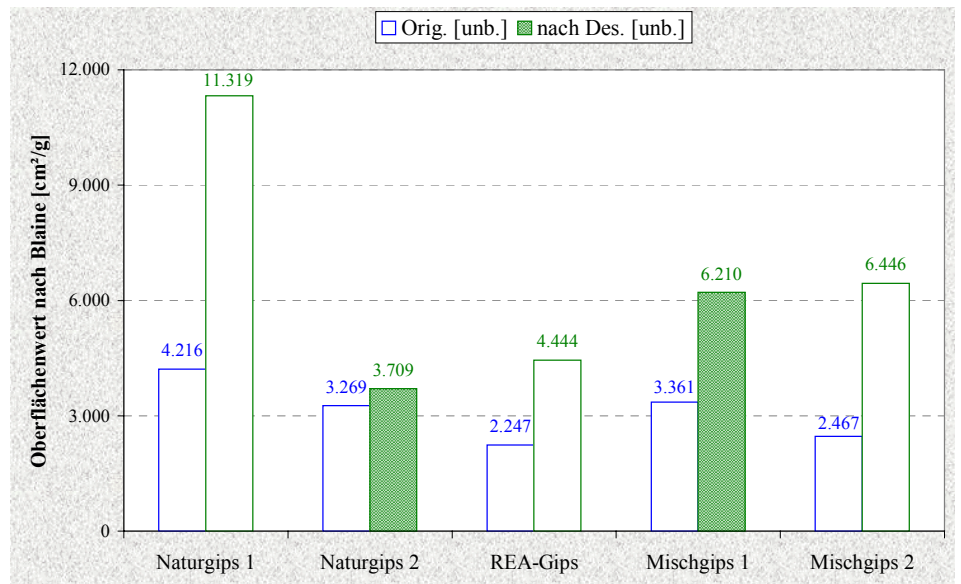
Der Gewichtsverlust (gelöste Stuckgipsmenge) nach der Desintegration beträgt bei allen fünf Stuckgipsen knapp 9 %.

Die hierbei auftretenden Veränderungen veranschaulichen die Abb. 30 – 32.



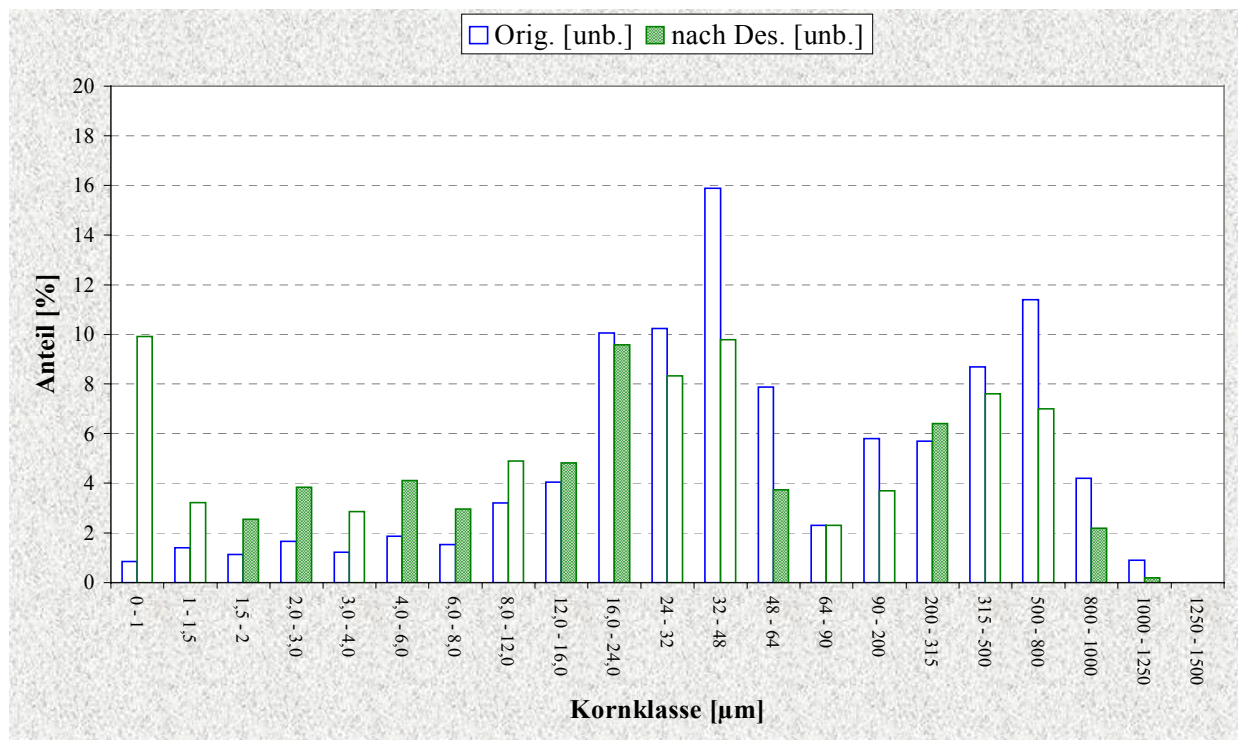
**Abb. 30:**  
Die Änderung der BET-Oberfläche der Stuckgipse infolge Kornzerfalls bei Wasserkontakt

**Abb. 31:**  
Die Änderung der Blaine-Oberfläche der Stuckgipse infolge Kornzerfalls bei Wasserkontakt



**Abb. 32:**  
Die Änderung der D 50 - Werte der Stuckgipse infolge Kornzerfalls bei Wasserkontakt

Blaue Säule - Stuckgips (unaridisiert)  
 Grüne Säule - Stuckgips (unaridisiert) nach kurzzeitigem Wasserkontakt  
 (Methode: Desintegration)



**Abb. 33:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Mischgips 2, Fraktionen

Blaue Säule - Stuckgips (unaridisiert)  
 Grüne Säule - Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung)

Vergleicht man die Ergebnisse der Oberflächenwerte nach BET und Blaine mit den D 50-Werten (Abb. 30 – 32), so wird deutlich, daß die einzelnen Methoden den Kornzerfall der jeweiligen Stuckgipse in unterschiedlicher Weise erfassen. Eine bessere Differenzierung des Kornzerfalls ist nach den Blaine- und D 50-Werten möglich. So verringert beispielsweise der Stuckgips aus dem Naturgips 1 seine Blaine-Oberfläche von 11.300 auf 4.200 cm<sup>2</sup>/g. Dieser sehr starke Konzerfall ist auch beim D 50-Wert zu erkennen: Verringerung von ca. 190 µm auf ca. 30 µm.

Die Abb. 33 zeigt beispielhaft einen Vergleich der Körnungsanalysen eines Stuckgipses (Mischgips 2) vor und nach kurzem Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung). Dabei wird der Kornzerfall und die Entstehung einer vermehrten Anzahl von Feinstpartikeln deutlich. Dies äußert sich auch in der Zunahme der spezifischen Oberfläche, charakterisiert durch BET- und Blaine-Werte. Die entsprechenden Abbildungen für die weiteren Stuckgipse sind in der Anlage E (Abb. E 2 – E 5) zu finden.

Die berechneten Zerfallsfaktoren sind der Tabelle 12 zu entnehmen. Die Zerfallsfaktoren der Stuckgipse, berechnet nach den BET-Werten, weisen sehr geringe Unterschiede auf. Der Kornzerfall der jeweiligen Stuckgipse basierend auf den Zerfallsfaktoren nach der Blaine-Oberfläche bzw. auf dem Zerfallsvermögen nach dem D 50 – Wert ist hingegen gut zu differenzieren.

***Tabelle 12: Zerfallsfaktoren und Zerfallsvermögen der Stuckgipse (unaridisiert)***

|                                          |      | Stuckgips aus |             |          |             |             |
|------------------------------------------|------|---------------|-------------|----------|-------------|-------------|
|                                          |      | Naturgips 1   | Naturgips 2 | REA-Gips | Mischgips 1 | Mischgips 2 |
| <b>ZF<sub>De</sub></b> (BET)             | ---- | 1,32          | 1,19        | 1,12     | 1,21        | 1,11        |
| <b>ZF<sub>De</sub></b> (Blaine)          | ---- | 2,69          | 1,14        | 1,98     | 1,85        | 2,61        |
| <b>ZV<sub>(De)</sub></b> nach D 50-Werte | %    | 82,0          | 26,7        | 49,8     | 55,9        | 43,2        |

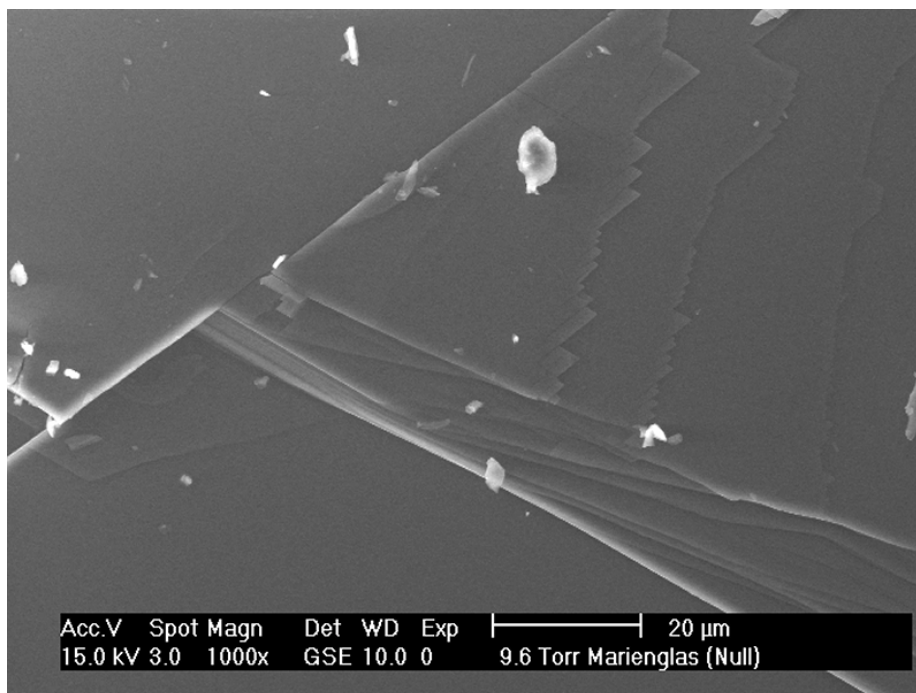
### 5.3.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

#### 5.3.4.1 Veränderungen während der Entwässerung von Dihydrat

Besonders eindrucksvoll kann man die bei der thermischen Entwässerung entstehenden Oberflächendefekte durch Anwendung der ESEM-Technik an ausgewählten Ausgangsstoffen visualisieren [45]. Besonders geeignet sind hierfür Marienglaskristalle.

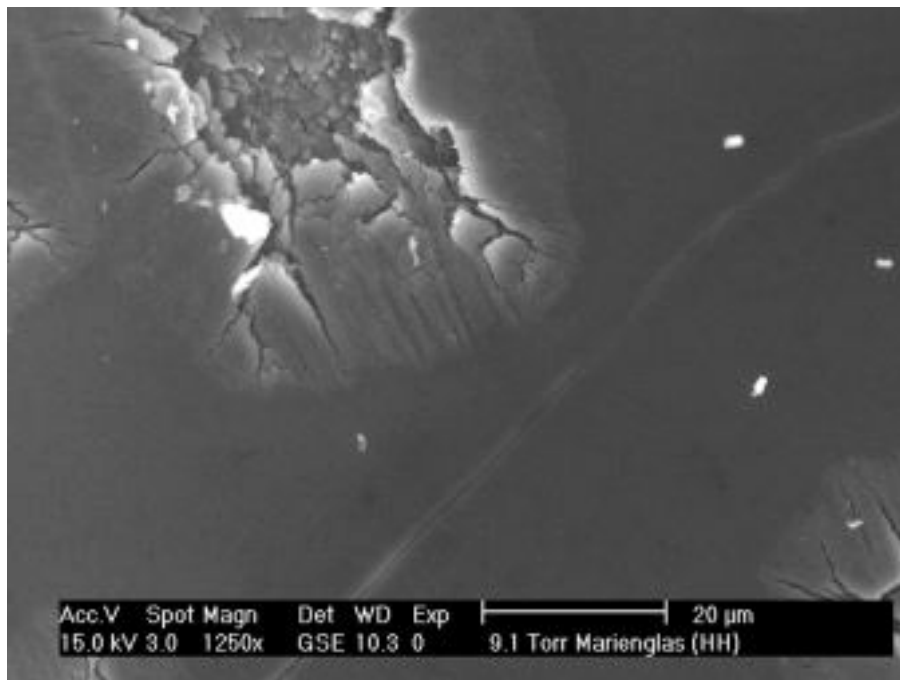
In Abb. 34 läßt sich sehr gut die schichtartige Ausbildung der Marienglaskörner mit glatter Oberfläche erkennen. Innerhalb der  $\{010\}$ -Fläche der Kristalle sind keinerlei Defekte zu sehen. Bei der Entwässerung zum Halbhydrat (Behandlung im Trockenschrank 10 min bei 120 °C) entstehen Risse und Krater, die zu einer Oberflächenvergrößerung zu führen (Abb. 35).

Um die Topologie der entstehenden Strukturdefekte zu erkennen, wurden die Marienglas-Kristallite vor (Abb. 36 a, b) und nach der thermischen Entwässerung (Abb. 37 a, b) mit dem Raster-Kraft-Mikroskop genauer untersucht [46]. Die zu untersuchenden Proben wurden parallel zur (010)-Oberfläche präpariert und hatten die Abmessungen von ca. 5 x 5 µm. Auch hier ist die Oberflächenvergrößerung infolge des Brennprozesses augenscheinlich.

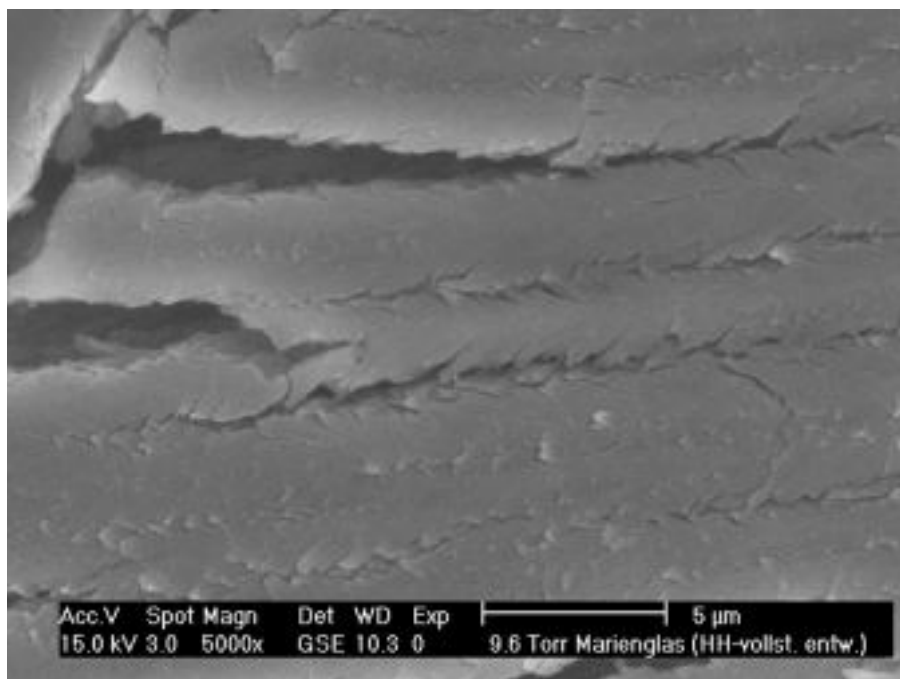


**Abb. 34:** Darstellung einer Marienglasgipsoberfläche durch Anwendung der ESEM-Technik (vor der Dehydratisierung)



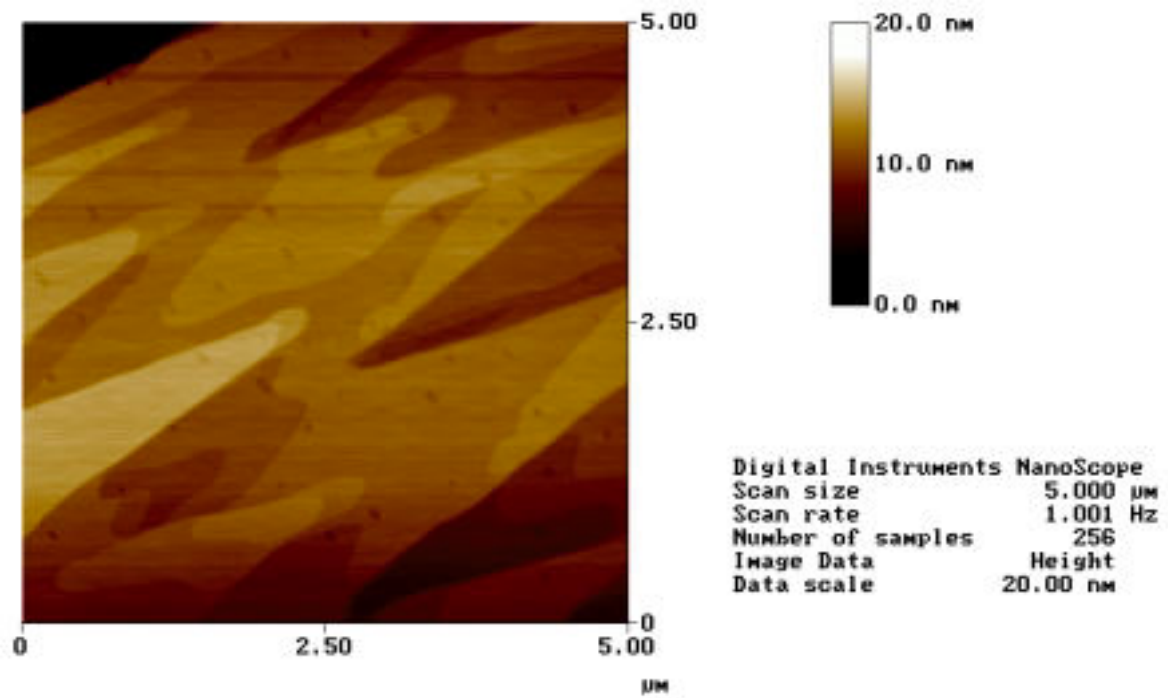


a) Übersichtaufnahme

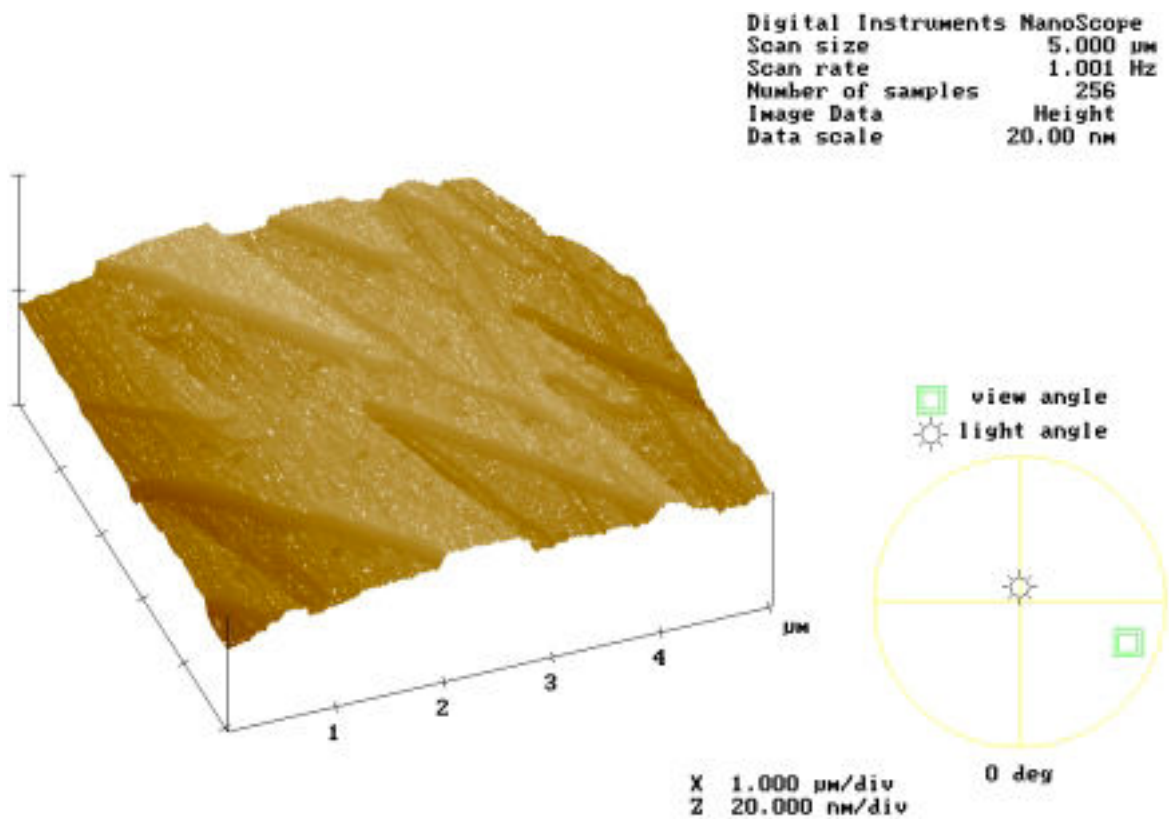


b) Detailaufnahme

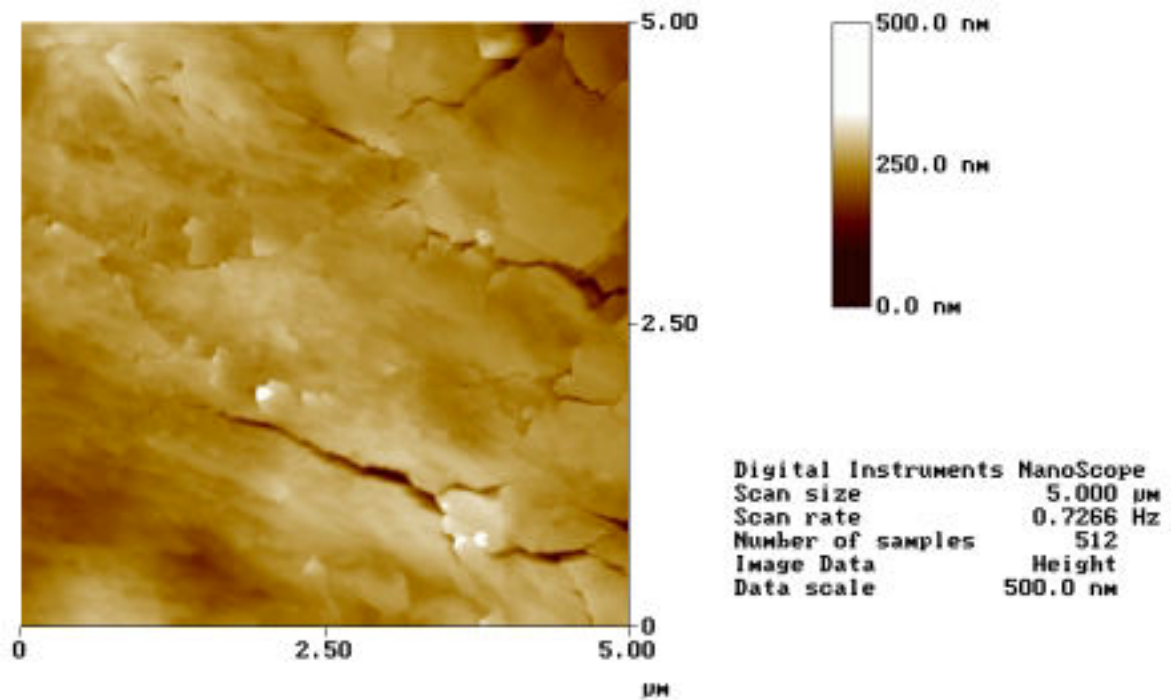
**Abb. 35:** Dehydratisierungsdefekte an teilentwässertem (zu Halbhydrat) Marienglas, ESEM-Technik



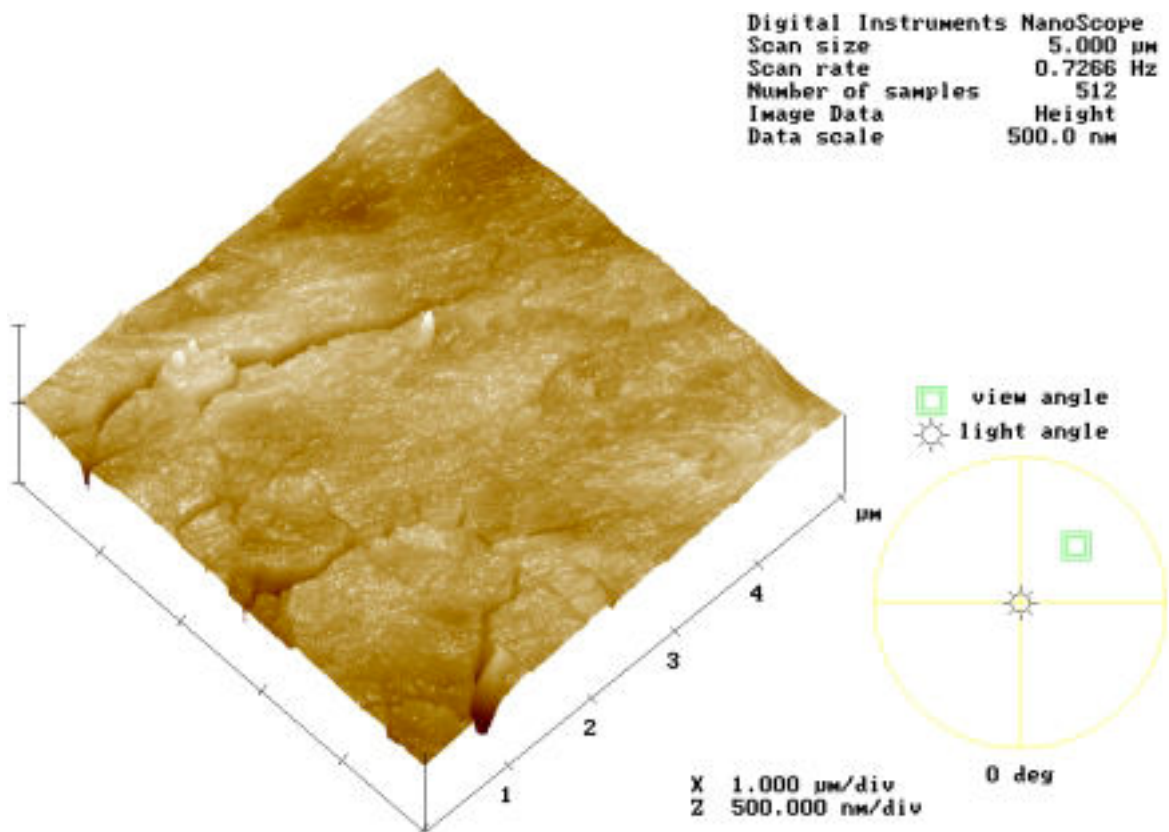
*Abb. 36 a: Die Oberfläche eines Marienglas-Kristallits (Dihydrat), AFM-Technik*



*Abb. 36 b: Die Oberfläche eines Marienglas-Kristallits (Dihydrat)  
3-Dimensionalen Darstellung, AFM-Technik*



*Abb. 37 a: Die Oberfläche eines zu Halbhydrat teilentwässerten Marienglas-Kristallits, AFM-Technik*



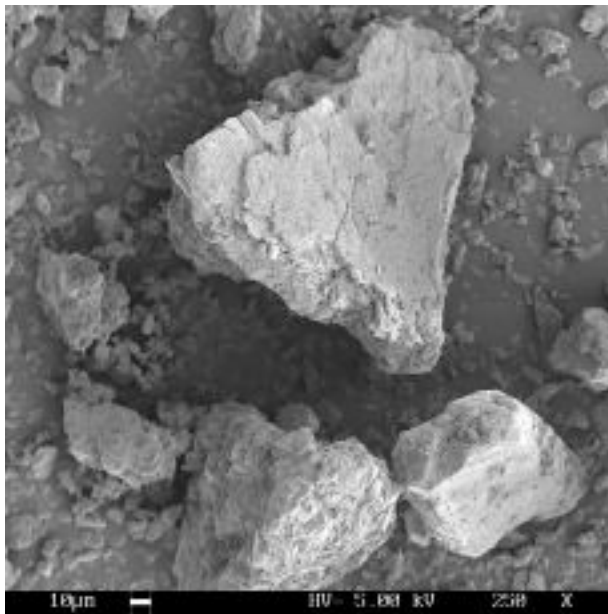
*Abb. 37 b: Die Oberfläche eines zu Halbhydrat teilentwässerten Marienglas-Kristallits 3-Dimensionalen Darstellung, AFM-Technik*

#### **5.3.4.2 Auswirkungen eines kurzzeitigen Wasserkontaktes auf Stuckgipse**

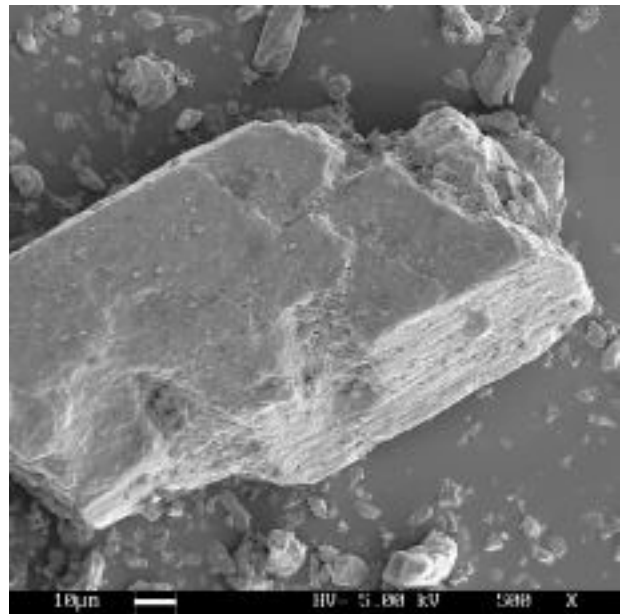
Die Abb. 38 und 39 zeigen die Morphologie der Stuckgipskristalle aus dem Naturgips 1 vor und nach kurzzeitigen (1 min) Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung). In Abb. 39 erfolgt die beispielhafte Darstellung eines zerfallenen Grobkornes nach der Kornzerfallsprüfung mit seinen Bruchstellen.

Die Morphologie des Stuckgipses aus dem Naturgips 2 ist deutlich kompakter in Bezug auf den vorher betrachteten. Die Zerklüftung der Bindemittelpartikel nach der Calcinierung ist vergleichsweise geringer (Abb. 40). Dieser Stuckgips neigt daher weniger zum Zerfall im Wasser. Das Grobkorn bleibt nach der Desintegrierung nahezu erhalten, allerdings kommt es im Kantenbereich zu Abrundungen (Abb. 41).

Die Abb. 42 zeigt, dass die längliche Kristallform des REA-Gipses beim Stuckgips erhalten geblieben ist. In Abbildung 43 ist eine zunehmende Zerklüftung der Kornoberfläche (Mikrorisse) während des Brennprozesses als Ursache für die Zunahme der spezifischen Oberfläche zu erkennen. Infolgedessen zerfallen derartige Kristalle bei Kontakt mit Wasser relativ leicht.



a)

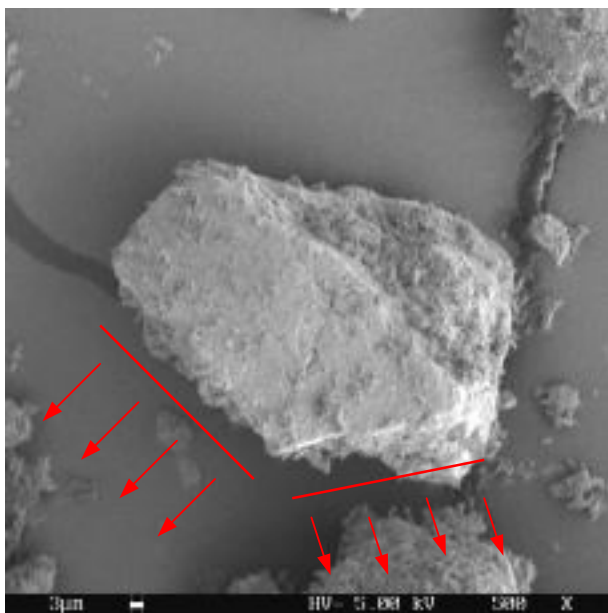


b)

*tafelartige Kornstruktur*

**Abb. 38** [a, b]:

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem Naturgips 1, Original*

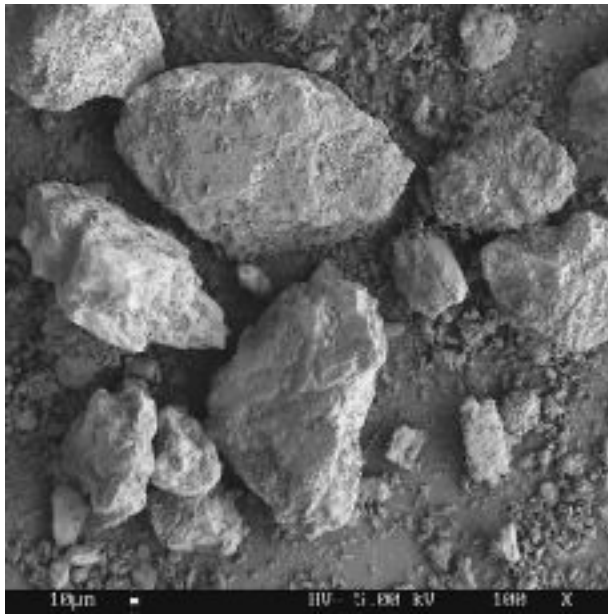


*zerfallenes Grobkorn und die Bruchstellen*

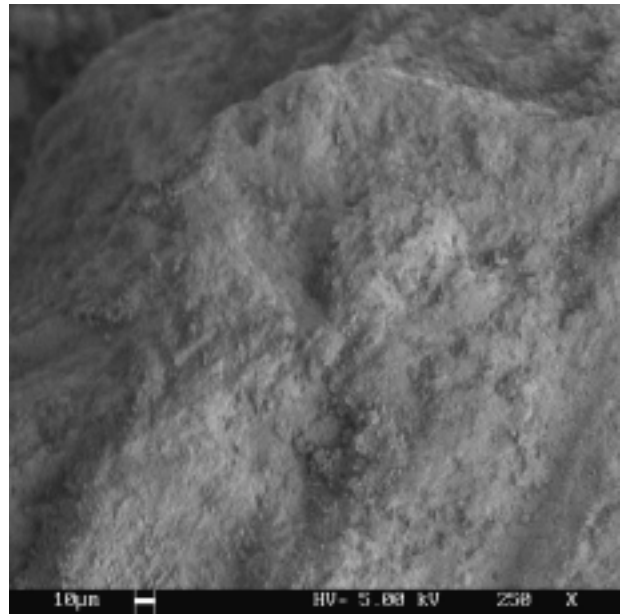
**Abb. 39:**

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Stuckgipspartikeln aus dem Naturgips 1, nach kurzzeitigem Wasserkontakt (Methode: Desintegration)*





a)

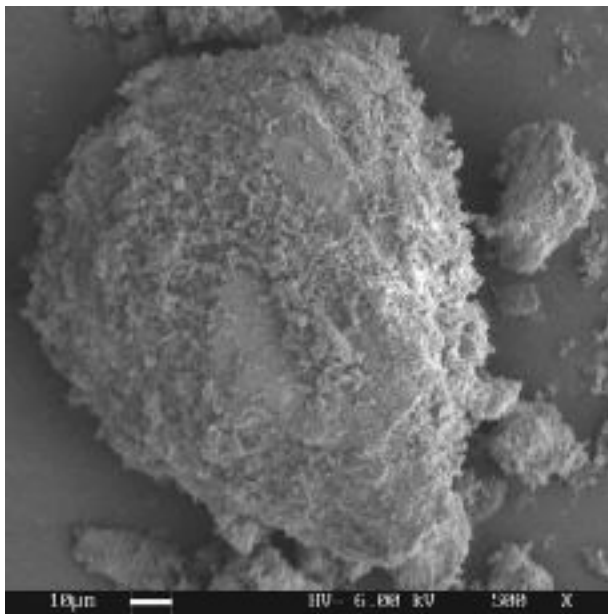


b)

*Agglomeratfreie Oberfläche  
eines Grobkornes*

**Abb. 40** [a, b]:

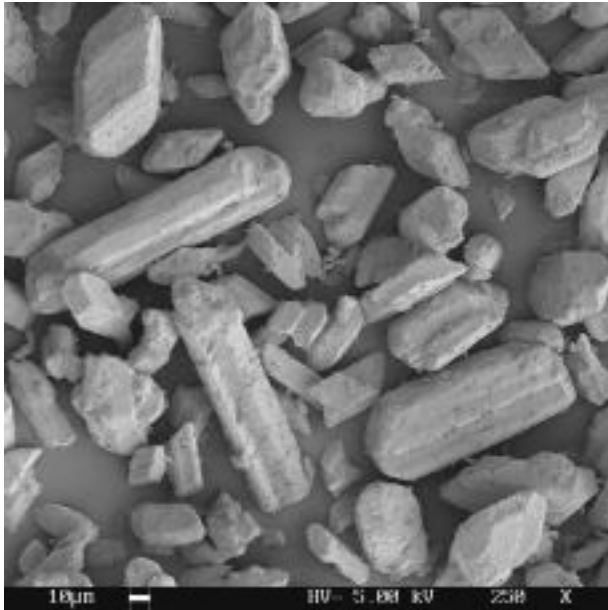
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem Naturgips 2, Original*



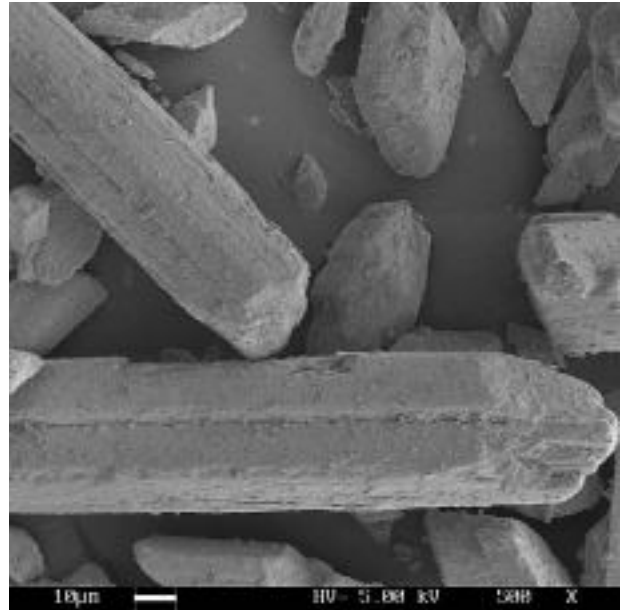
*leichte Abnahme der Korngröße  
eines Grobkornes nach der Kornzerfallprüfung*

**Abb. 41:**

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Stuckgipspartikeln aus dem Naturgips 2, nach kurzzeitigem Wasserkontakt (Methode: Desintegration)*



a)

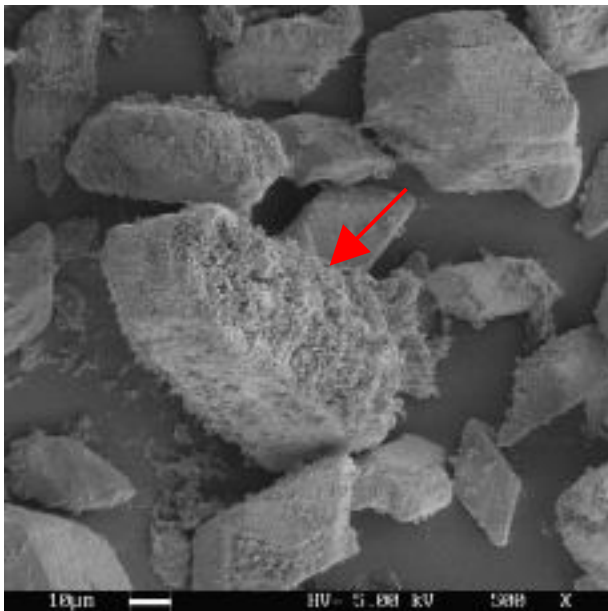


b)

*längliche Kornform*

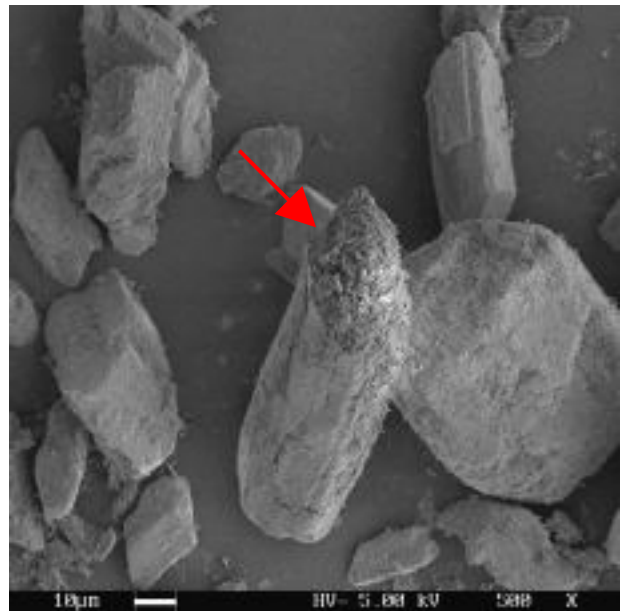
**Abb. 42 [a, b]:**

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem REA-Gips, Original*



a)

**Bildmitte:**  
*die Bruchstelle eines REA-Gips Kornes  
prismatischer Form*



b)

**Bildmitte:**  
*die Bruchstelle eines REA-Gips Kornes  
länglicher Form*

**Abb. 43 [a, b]:**

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem REA-Gips, nach kurzzeitigem Wasserkontakt (Methode: Desintegration)*

### 5.3.5 Einfluss der künstlichen Alterung auf die Kornstabilität von unbehandelten Stuckgipsen

Nach dem zuvor beschriebenen Verfahren der künstlichen Alterung wurden die Stuckgipse im Anschluss an die Calcinierung behandelt. Es ist anzumerken, dass die Alterung der Stuckgipse aus dem Naturgips 2 und dem REA-Gips erst nach der Abkühlung (Materialtemperatur bei ca. 20 °C) erfolgte. Die Alterung der Stuckgipse aus den Mischgipsen wurde dagegen gleich nach den Brennversuchen bei ca. 100 °C Materialtemperatur realisiert. Dabei verringerte sich die Materialtemperatur um ca. 40 °C. Um den Anhydrit III -Gehalt des erbrannten Stuckgipses (ca. 5 %) abzubauen und einen Feuchtegehalt im gealterten Stuckgips von ca. 1 % zu erreichen, betrug die Wassermenge zur künstlichen Alterung der Mischgipse 40 g. Die Kennwerte der Stuckgipse nach der künstlichen Alterung sind in der Tabelle 13 zusammengefasst.

**Tabelle 13:** Kennwerte der unaridisierten Stuckgipse nach der künstlichen Alterung

|                                            | Einheit            | Stuckgips aus |               |               |               |               |
|--------------------------------------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                                            |                    | Naturgips 1   | Naturgips 2   | REA-Gips      | Mischgips 1   | Mischgips 2   |
| <u>Gipstemperatur:</u><br>vor der Alterung | °C                 | n.b.          | <b>21,0</b>   | <b>20,7</b>   | ca. 100       | ca. 100       |
| nach der Alterung                          | °C                 | n.b.          | 20,8          | 20,6          | ca. 54        | ca. 60        |
| Wassermenge (H <sub>2</sub> O)             | g                  | n.b.          | 27,0          | 32,2          | 40,0          | 40,0          |
| Kristallwasser                             | %                  | n.b.          | 5,46 [5,42]   | 5,99 [5,98]   | 5,36 [5,20]   | 5,58 [5,15]   |
| freie Feuchte                              | %                  | n.b.          | 0,98 [0,1]    | 1,01 [0,0]    | 0,60 [0,0]    | 0,66 [0,0]    |
| <u>Phasen:</u>                             |                    |               |               |               |               |               |
| Anhydrit III                               | %                  | n.b.          | 0,0 [0,0]     | 0,0 [1,1]     | 0,0 [0,5]     | 0,0 [7,0]     |
| Dihydrat                                   | %                  | n.b.          | 1,5 [1,5]     | 0,6 [0,5]     | 0,0 [0,0]     | 0,0 [0,0]     |
| Einstreumenge                              | g                  | n.b.          | 244 [219]     | 168 [158]     | 216 [202]     | 196 [178]     |
| WG                                         | ----               | n.b.          | 0,41          | 0,60          | 0,46          | 0,51          |
| Körnung (aus Diagramm)                     |                    |               |               |               |               |               |
| >1000 µm                                   | %                  | n.b.          | 0,8           | 0,0           | 0,9           | 1,0           |
| >500 µm                                    | %                  | n.b.          | 28,5          | 0,0           | 28,5          | 16,6          |
| >200 µm                                    | %                  | n.b.          | 54,9          | 0,0           | 52,2          | 31,2          |
| >64 µm                                     | %                  | n.b.          | 68,2          | 0,2           | 64,0          | 39,0          |
| d 50-Wert                                  | µm                 | n.b.          | 253,5 [233,0] | 32,1 [31,5]   | 227,6 [157,2] | 44,1 [44,2]   |
| sp. Ober. nach BET                         | m <sup>2</sup> /g  | n.b.          | 6,16 [7,09]   | 9,92 [10,83]  | 8,00 [8,91]   | 9,38 [11,02]  |
| sp. Ober. nach Blaine bei Porosität        | cm <sup>2</sup> /g | n.b.          | 3,273 [3,269] | 2,247 [2,247] | 3,160 [3,361] | 2,469 [2,467] |
|                                            | ----               | n.b.          | 0,42          | 0,57          | 0,42          | 0,48          |
| Reindichte                                 | g/cm <sup>3</sup>  | n.b.          | 2,671 [2,657] | 2,639 [2,635] | 2,683 [2,671] | 2,658 [2,656] |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der künstlichen Alterung angegeben



Das Kristallwasser hat sich nach der Alterung beim Stuckgips aus dem Mischgips 1 um 0,16 % sowie um 0,48 % beim Stuckgips aus dem Mischgips 2 erhöht. Infolge Alterung hat sich der Kristallwassergehalt der Stuckgipse aus Naturgips bzw. REA-Gips hingegen nur sehr geringfügig erhöht. Ursache hierfür ist die unterschiedliche Materialtemperatur der Gipsbinder vor Beginn der künstlichen Alterung. Dabei begünstigen höhere Materialtemperaturen den Einbau des Wassers in das Kristallgitter. Die Anzahl der Gitterstörungen sollte unmittelbar nach der Calcinierung (hohe Materialtemperaturen) größer sein und somit die höhere Reaktivität in diesem Fall bedingen. Außerdem hängt die Zunahme des Kristallwassers nach der Alterung auch vom Anhydrit III –Gehalt des jeweiligen Stuckgipses ab. Das Anhydrit-III wird vollständig in Halbhydrat überführt.

Alle gealterten Stuckgipse wiesen eine Erhöhung der Einstreumenge (von 6 bis 11 %) auf. Ursache hierfür ist die Verringerung der spezifischen Oberfläche.

Bei der Körnungsanalyse hat sich der D 50-Wert bei den Stuckgipsen aus dem Naturgips 2 und dem Mischgips 1 infolge der künstlichen Alterung erhöht, wogegen beim REA-Gips und Mischgips 2 (Naturgips zu REA-Gips im Verhältnis 50/50) fast keine Änderungen zu bemerken waren.

**Tabelle 14:** Charakterisierung künstlich gealterter Stuckgipse nach der Kornzerfallsprüfung (Methode: Desintegrierung)

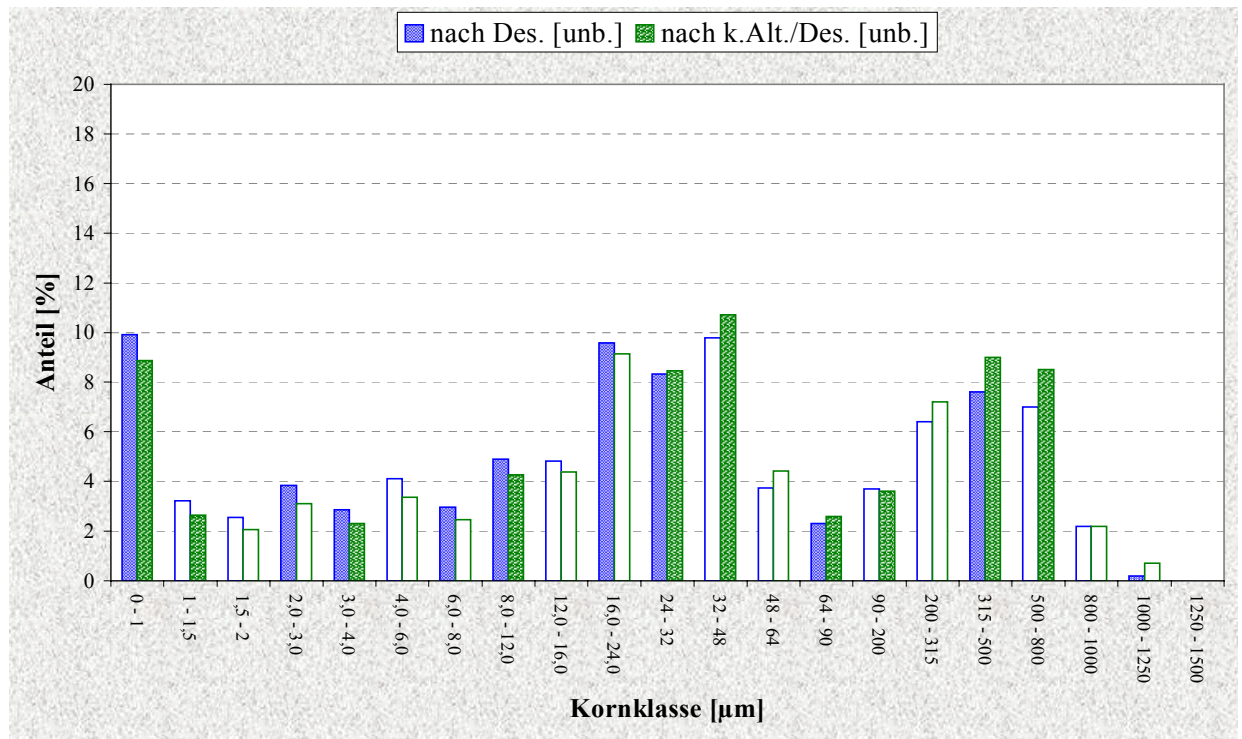
|                                               |                                 | Stuckgips aus       |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1         | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| Nach Desintegrierung:                         |                                 |                     |                              |                              |                              |                              |
| Gewichtsverlust<br>(gel. Stg. Menge)          | %                               | n.b.                | 9,3                          | 9,8                          | 9,7                          | 9,5                          |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                                 |                     |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                      | %                               | n.b.                | 0,6                          | 0,0                          | 0,8                          | 0,2                          |
| >500 µm                                       | %                               | n.b.                | 24,8                         | 0,0                          | 20,4                         | 9,4                          |
| >200 µm                                       | %                               | n.b.                | 49,5                         | 0,0                          | 43,4                         | 23,4                         |
| >64 µm                                        | %                               | n.b.                | 64,4                         | Spuren                       | 55,2                         | 29,4                         |
| <b>D 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>                       | <b>n.b.</b>         | <b>192,9</b> [253,5]         | <b>11,0</b> [32,1]           | <b>102,0</b> [227,6]         | <b>30,9</b> [44,1]           |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>n.b.</b>         | <b>8,14</b> [6,16]           | <b>12,59</b> [9,92]          | <b>10,53</b> [8,00]          | <b>11,34</b> [9,38]          |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>n.b.</b><br>n.b. | <b>3.614</b> [3.273]<br>0,45 | <b>4.539</b> [2.247]<br>0,60 | <b>4.754</b> [3.160]<br>0,46 | <b>4.786</b> [2.469]<br>0,51 |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | n.b.                | 2,695 [2,671]                | 2,675 [2,639]                | 2,710 [2,683]                | 2,695 [2,658]                |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte (nach der künstlichen Alterung) vor der Kornzerfallprüfung angegeben

Der Oberflächenwert nach BET nimmt, trotz der unterschiedlichen Materialtemperaturen während der Alterung, bei allen Stuckgipsen um ca.  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Diese Veränderungen konnten bei der Oberflächenbestimmung nach Blaine nicht aufgezeigt werden.

Es ist zu vermerken, dass die Reindichten der Stuckgipse aus dem Naturgips 2 und dem Mischgips 1 nach der künstlichen Alterung leicht zugenommen haben, wogegen dieser Wert bei den Stuckgipsen aus dem REA-Gips und aus dem Mischgips 2 fast unverändert blieben.

Gleich nach der künstlichen Alterung der jeweiligen im Technikum gebrannten Stuckgipse erfolgte deren Desintegrationsprüfung. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle 14 zu finden.



**Abb. 44:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Mischgips 2, Fraktionen

- Blaue Säule - Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)  
Grüne Säule - künstlich gealterter Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)

Zunächst zeigen die tabellarischen Werte, daß auch gealterte Stuckgipse zum Kornzerfall neigen. Der künstlich gealterte Stuckgips aus dem REA-Gips ( $ZF=2,02$ ) hat die größte Zerfallsneigung, der Stuckgips aus dem Naturgips 2 ( $ZF=1,11$ ) ist hingegen relativ stabil. Die in Abb. 44 dargestellten Ergebnisse der Kornzusammensetzung des Stuckgipses aus dem Mischgips 2 weisen aber darauf hin, dass sich die Kornzerfallsneigung (Methode: Desintegration) infolge einer künstlichen Alterung verringert (Vergleiche hierzu Abb. 33). Diese Aussage läßt sich an

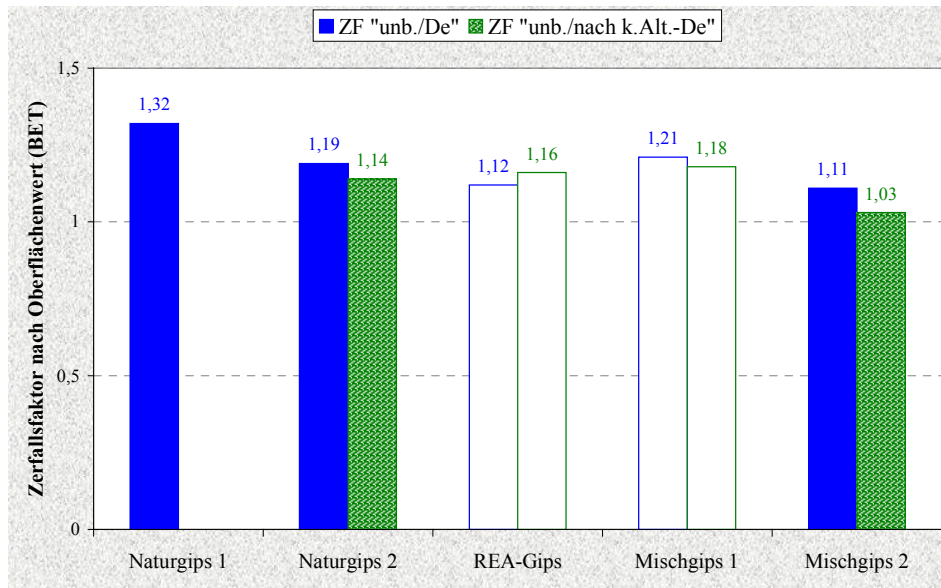
den D 50 – Werten sowie den Blaine-Oberflächen nachvollziehen. Hingegen sind aus den BET-Oberflächen keine signifikanten Aussagen abzuleiten (Tab. 11 und 14 im Vergleich). Diese verbesserte hygro-mechanische Stabilität durch Alterung ist für Stuckgipse auf Naturgipsbasis (einschließlich der Mischgipse) charakteristisch.

Beim Stuckgips aus dem REA-Gips ist hingegen eine gegenläufige Tendenz festzustellen: Durch künstliche Alterung kommt es zu einer stärkeren Materialverfeinerung (künstliche Alterung bei niedriger Materialtemperatur, 20,7 °C).

Die auf Basis der Oberflächenwerte (BET und Blaine) berechneten Zerfallsfaktoren und das nach dem D 50-Wert berechnete Zerfallsvermögen der Stuckgipse infolge künstlicher Alterung sind der Tabelle 15 zu entnehmen. Die oben beschriebenen Tendenzen lassen sich auch im Vergleich der Zerfallsfaktoren untereinander sowie in Relation zu den nicht gealterten Stuckgipsen (Tab. 12) erkennen. Graphisch sind diese Ergebnisse über die veränderten Zerfallsfaktoren bzw. Zerfallsvermögen in den Abbildungen 45 – 47 zusammengefaßt.

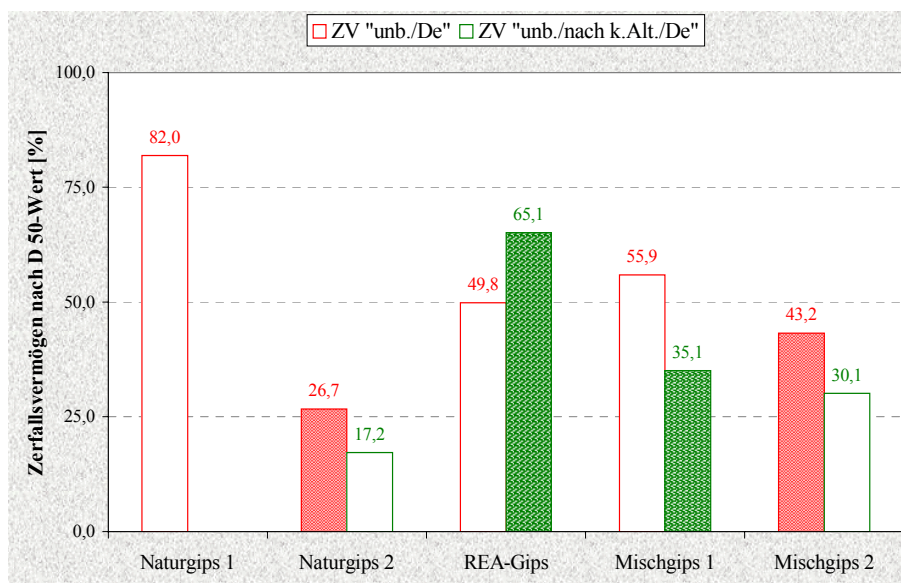
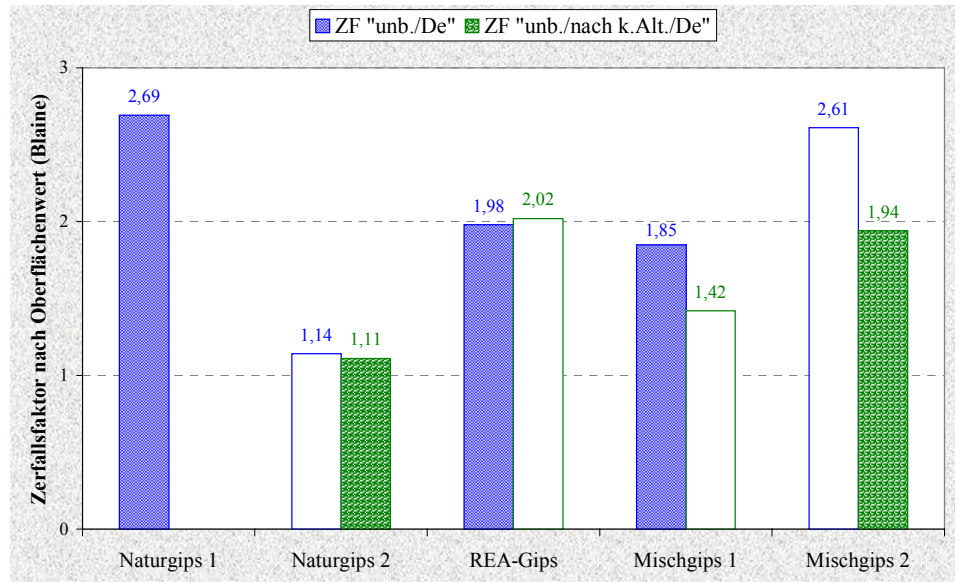
**Tabelle 15:** Zerfallsfaktoren und Zerfallsvermögen der künstlich gealterten Stuckgipse

|                                              |      | Stuckgips aus |             |          |             |             |
|----------------------------------------------|------|---------------|-------------|----------|-------------|-------------|
|                                              |      | Naturgips 1   | Naturgips 2 | REA-Gips | Mischgips 1 | Mischgips 2 |
| <b>ZF</b> nach k.Alt.-De (BET)               | ---- | n.b.          | 1,14        | 1,16     | 1,18        | 1,03        |
| <b>ZF</b> nach k.Alt.-De (Blaine)            | ---- | n.b.          | 1,11        | 2,02     | 1,42        | 1,94        |
| <b>ZV</b> (nach k.Alt.-De)<br>nach D50-Werte | %    | n.b.          | 17,2        | 65,1     | 35,1        | 30,1        |



**Abb. 45:**  
Die Zerfallsfaktoren der Stuckgipse nach der BET-Oberfläche (vor und nach der künstlichen Alterung)

**Abb. 46:**  
Die Zerfallsfaktoren der Stuckgipse nach der Blaine-Oberfläche (vor und nach der künstlichen Alterung)



**Abb. 47:**  
Das Zerfallsvermögen der Stuckgipse nach dem D 50-Wert (vor und nach der künstlichen Alterung)

- Blaue Säule - Stuckgips (unaridisiert)
- Grüne Säule - künstlich gealterter Stuckgips (unaridisiert)
- Rote Säule - Stuckgips (unaridisiert)

### 5.3.6 Einfluss der natürlichen Alterung auf die Kornstabilität von unbehandelten Stuckgipsen

Alle fünf frisch gebrannten Stuckgipse wurden nach der Abkühlung (24h nach der Calcinierung) in einem Klimaraum unter den zuvor beschriebenen Bedingungen natürlich gealtert. Kennwerte zur Charakterisierung dieser gealterten Stuckgipse sind die Gewichtszunahme, die Einstreumenge (WGW), die Körnung, die Oberflächenwerte nach BET bzw. Blaine sowie die Reindichte (siehe Tabelle 16).

**Tabelle 16:** Kennwerte der Stuckgipse nach der natürlichen Alterung (unaridisiert)

|                                               | Einheit              | Stuckgips aus                |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                      | Naturgips 1                  | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| <u>Gipstemperatur:</u><br>vor der Alterung    | °C                   | 21,3                         | 21,0                         | 20,7                         | 20,9                         | 21,1                         |
| nach der Alterung                             | °C                   | 20,0                         | 20,8                         | 20,6                         | 21,2                         | 20,6                         |
| Gewichtszunahme                               | %                    | 1,39                         | 0,94                         | 1,30                         | 1,01                         | 0,76                         |
| Einstreumenge                                 | g                    | 237 [192]                    | 252 [219]                    | 184 [158]                    | 232 [202]                    | 211 [178]                    |
| WGW                                           | ----                 | 0,42                         | 0,40                         | 0,54                         | 0,43                         | 0,47                         |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                      |                              |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                      | %                    | 1,7                          | 1,0                          | 0,0                          | 1,0                          | 1,0                          |
| >500 µm                                       | %                    | 25,5                         | 29,4                         | 0,0                          | 24,9                         | 17,0                         |
| >200 µm                                       | %                    | 49,3                         | 55,6                         | 0,0                          | 47,8                         | 31,5                         |
| >64 µm                                        | %                    | 66,5                         | 69,2                         | 0,2                          | 59,4                         | 38,8                         |
| <b>d 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>            | <b>191,3</b> [193,7]         | <b>261,0</b> [233,0]         | <b>31,7</b> [31,5]           | <b>161,3</b> [157,2]         | <b>43,9</b> [44,2]           |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m²/g</b>          | <b>4,80</b> [7,94]           | <b>4,41</b> [7,09]           | <b>4,54</b> [10,83]          | <b>5,24</b> [8,91]           | <b>5,89</b> [11,02]          |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm²/g</b><br>---- | <b>3.787</b> [4.216]<br>0,42 | <b>3.244</b> [3.269]<br>0,42 | <b>2.233</b> [2.247]<br>0,57 | <b>3.335</b> [3.361]<br>0,42 | <b>2.456</b> [2.467]<br>0,48 |
| Reindichte                                    | g/cm³                | 2,646 [2,641]                | 2,679 [2,657]                | 2,652 [2,635]                | 2,686 [2,671]                | 2,667 [2,656]                |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der natürlichen Alterung angegeben

Die Stuckgipse aus dem Naturgips 1 und aus dem REA-Gips weisen mit 1,39 % bzw. 1,30 % höhere Gewichtszunahmen auf. Bei diesen beiden Stuckgipsen hat man bei der ersten Desintegrationsprüfung (nach der Calcinierung) eine vergleichsweise schlechtere Kornstabilität festgestellt.

Durch die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit ist es zu einer starken Änderung der Oberfläche des Stuckgipskornes gekommen. Dabei hat sich die innere Oberfläche der Stuckgipse (BET-Oberfläche) drastisch verringert. Die Blaine-Oberfläche der Stuckgipse verringert sich hingegen deutlich weniger bzw. kaum, da bei dieser Methode die innere Oberfläche (Porosität) der Stuckgipspartikel nicht erfasst wird. Infolge des Alterungsprozesses werden Mikrorisse bzw. Mikrohohlräume auf der Oberfläche der Stuckgipspartikel verschlossen. Das führt dazu, dass diese „gealterten“ Partikel weniger Wasser in sich aufnehmen können und sich dadurch der Wasseranspruch vermindert (Abb. 48 und 49). Allerdings fallen diese Unterschiede zwischen den frisch calcinierten und gealterten Proben deutlich geringer aus, als die Änderung der BET-Oberflächen (vergleiche hierzu Abb. 50).

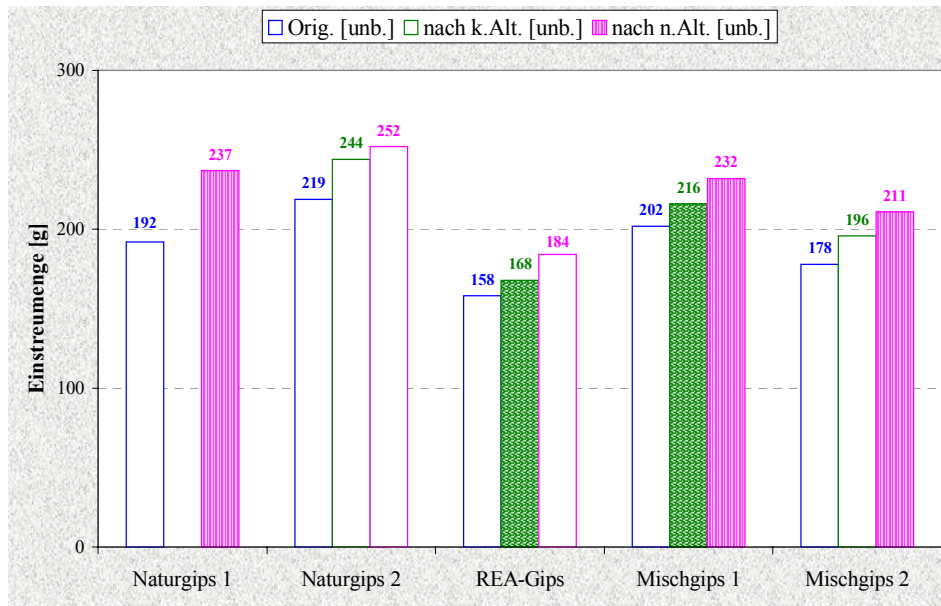
Infolge der natürlichen Alterung kommt es, wie auch bei der künstlichen Alterung, zu einer vergleichsweise geringen Zunahme der Reindichte.

Die Desintegrierungsprüfung erfolgte gleich nach dem Ablauf der 7tägigen Lagerung der Stuckgipse im Klimaraum (siehe Tabelle 17).

Der Gewichtsverlust (gelöste Stuckgipsmenge) liegt mit knapp 10 % etwas höher als bei den Stuckgipsen vor der Alterung.

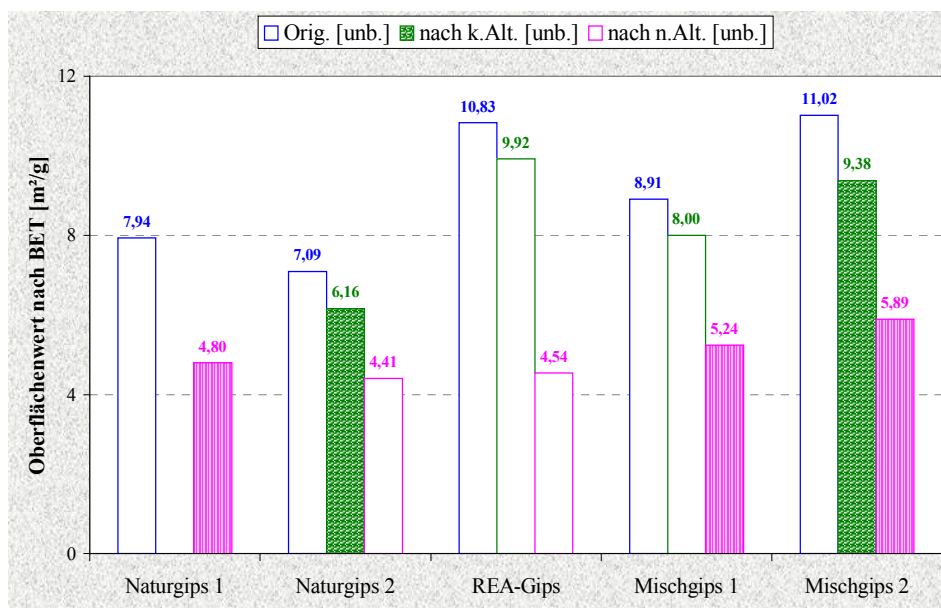
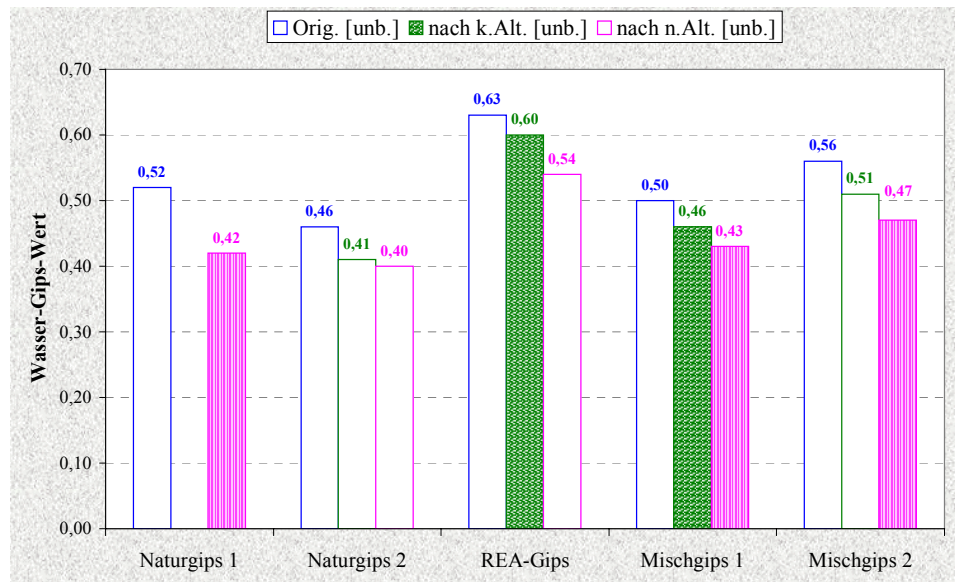
-----  
 \* ) Bedeutung der Farbenunterschiede der nachfolgenden Abbildungen

|                          |   |                                                      |
|--------------------------|---|------------------------------------------------------|
| <i>Blaue Säule</i>       | - | <i>Stuckgips (unaridisiert)</i>                      |
| <i>Grüne säule</i>       | - | <i>künstlich gealterter Stuckgips (unaridisiert)</i> |
| <i>Pinkfarbene Säule</i> | - | <i>natürlich gealterter Stuckgips (unaridisiert)</i> |



**Abb. 48:**  
Die Veränderung der Einstreumenge der Stuckgipse nach der Alterung (künstliche und natürliche Alterung)

**Abb. 49:**  
Die Veränderung des Wassergipswertes der Stuckgipse nach der Alterung (künstliche und natürliche Alterung)



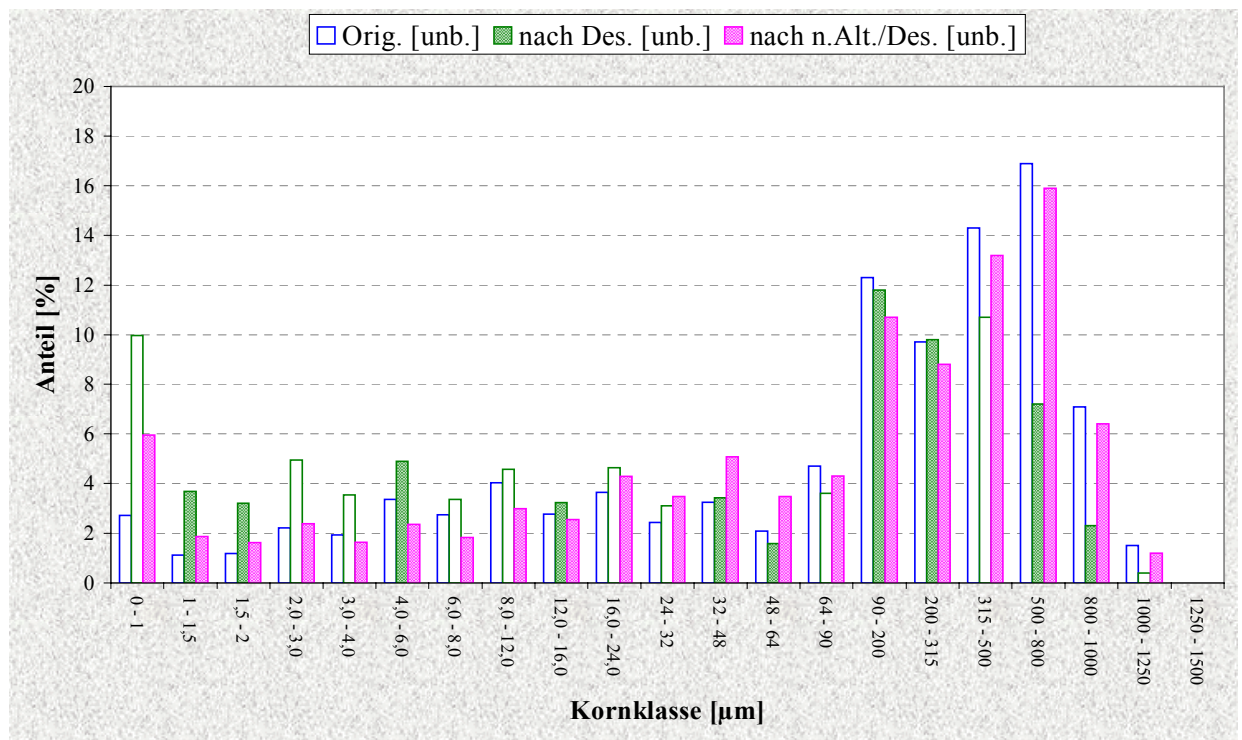
**Abb. 50:**  
Die Veränderung der spezifischen Oberfläche nach BET der Stuckgipse nach der Alterung (künstliche und natürliche Alterung)



**Tabelle 17:** Ergebnisse der Kornzerfallsprüfung (Methode: Desintegrierung)  
der natürlich gealterten Stuckgipse

|                                               |                                 | Stuckgips aus                |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1                  | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| Nach Desintegrierung:                         |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| Gewichtsverlust<br>(gelöste Stuckgipsmenge)   | %                               | 10,2                         | 9,7                          | 10,4                         | 9,9                          | 9,9                          |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                      | %                               | 1,2                          | 0,8                          | 0,0                          | 0,8                          | 0,8                          |
| >500 µm                                       | %                               | 23,5                         | 27,4                         | 0,0                          | 23,2                         | 16,1                         |
| >200 µm                                       | %                               | 45,5                         | 51,5                         | 0,0                          | 45,9                         | 30,0                         |
| >64 µm                                        | %                               | 60,5                         | 66,6                         | 0,2                          | 58,3                         | 36,8                         |
| <b>D 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>                       | <b>142,2</b> [191,3]         | <b>216,3</b> [261,0]         | <b>29,9</b> [31,7]           | <b>140,6</b> [161,3]         | <b>39,4</b> [43,9]           |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>7,19</b> [4,80]           | <b>5,70</b> [4,41]           | <b>6,35</b> [4,54]           | <b>6,87</b> [5,24]           | <b>7,13</b> [5,89]           |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>5.069</b> [3.787]<br>0,45 | <b>2.916</b> [3.244]<br>0,45 | <b>2.849</b> [2.233]<br>0,60 | <b>3.594</b> [3.335]<br>0,46 | <b>3.549</b> [2.456]<br>0,51 |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | 2,665 [2,646]                | 2,686 [2,679]                | 2,652 [2,652]                | 2,696 [2,686]                | 2,687 [2,667]                |

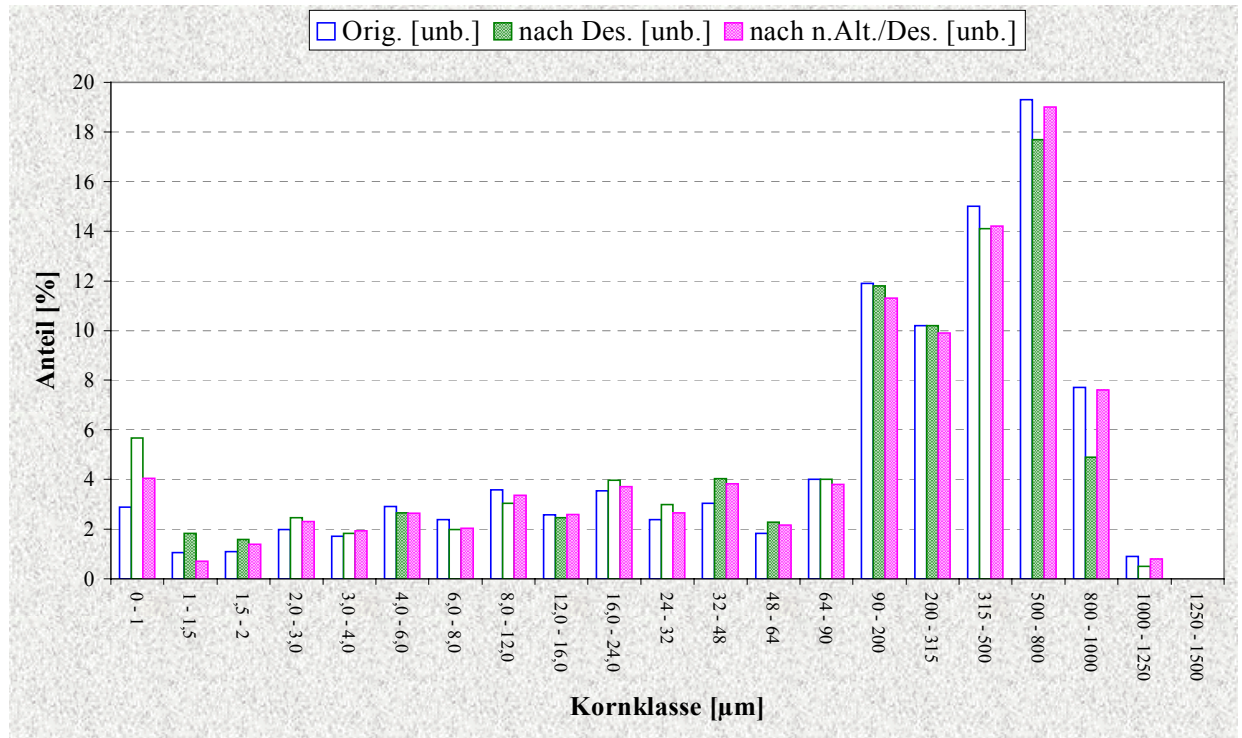
[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte (nach der natürlichen Alterung)  
vor der Kornzerfallprüfung angegeben



**Abb. 51:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Naturgips 1, Fraktionen

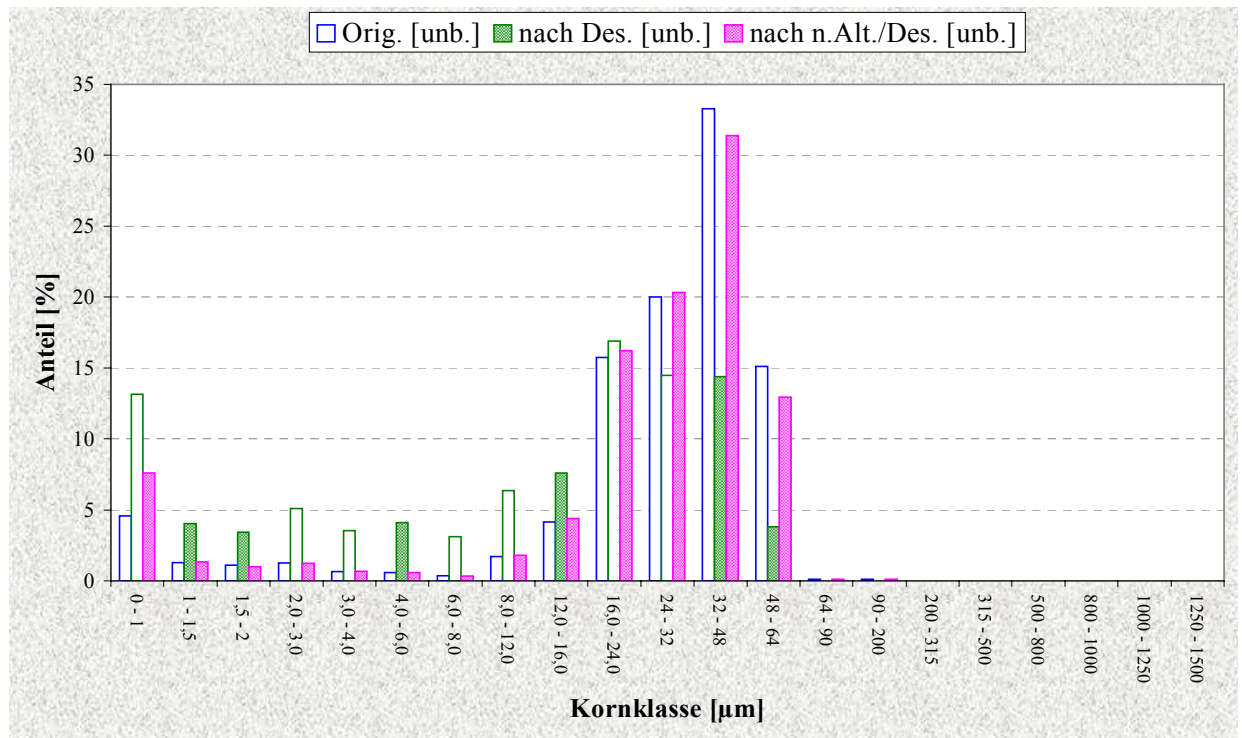
**Blau Säule:** Stuckgips (unaridisiert)  
**Grüne Säule:** Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung)  
**Pinkfarbene Säule:** natürlich gealterter Stuckgips (unaridisiert)  
nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung)





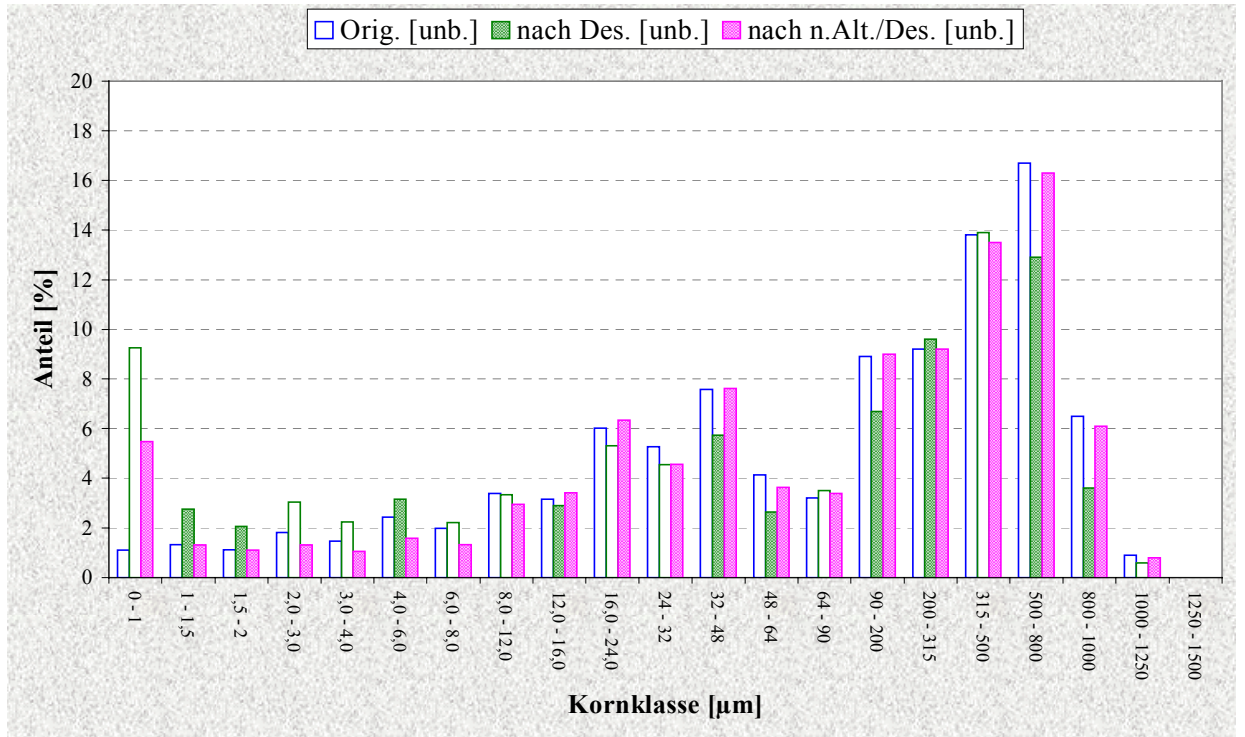
**Abb. 52:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Naturgips 2, Fraktionen

Blaue Säule: Stuckgips (unaridisiert)  
 Grüne Säule: Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)  
 Pinkfarbene Säule: natürlich gealterter Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)



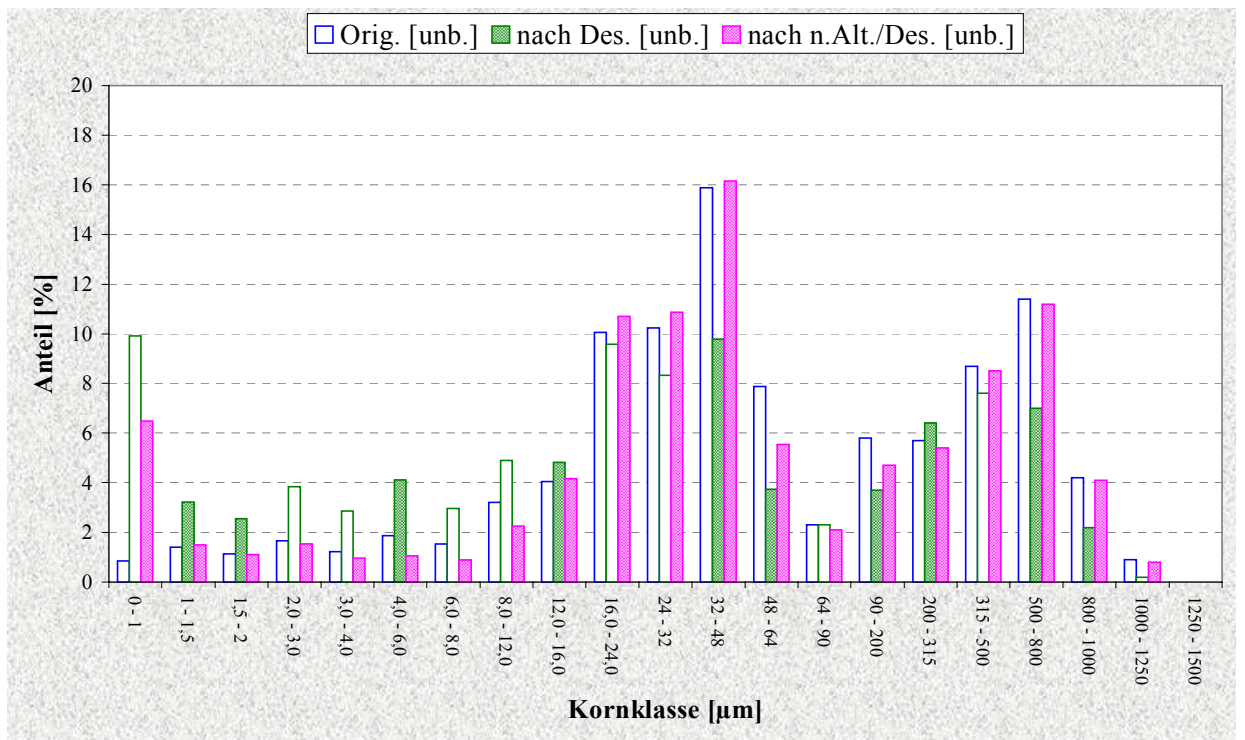
**Abb. 53:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem REA-Gips, Fraktionen

Blaue Säule: Stuckgips (unaridisiert)  
 Grüne Säule: Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)  
 Pinkfarbene Säule: natürlich gealterter Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)



**Abb. 54:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Mischgips 1, Fraktionen

Blaue Säule: Stuckgips (unaridisiert)  
 Grüne Säule: Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)  
 Pinkfarbene Säule: natürlich gealterter Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)



**Abb. 55:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Mischgips 2, Fraktionen

Blaue Säule: Stuckgips (unaridisiert)  
 Grüne Säule: Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)  
 Pinkfarbene Säule: natürlich gealterter Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)

Im Ergebniss der Körnungsanalysen nach der Desintegrierung lässt sich feststellen, dass der Kornzerfall der Stuckgipse infolge natürlicher Alterung reduziert werden kann (siehe Abb. 51 - 55). Es ist ersichtlich, dass besonders die Stuckgipse aus dem Naturgips 1 und aus dem REA-Gips ihre Kornstabilität durch die Alterung deutlich verbessert haben.

Ein Vergleich der ermittelten BET- bzw. Blaine-Oberflächen sowie der D 50-Werte in den Abb. 56, 57 und Abb. 58 zeigt die positiven Auswirkungen der Stuckgipsalterung: Verringerung der Oberflächen bzw. Zunahme des D 50 – Wertes. Die aus diesen wurden die entsprechenden Zerfallsfaktoren bzw. das Zerfallsvermögen berechnet (Abb. 58 bis 60).

Analysiert man diese Ergebnisse, so gilt es folgendes hervorzuheben.

Durch die drei gewählten Untersuchungsmethoden wird die Festkörperoberfläche in unterschiedlicher Weise charakterisiert. Mit Hilfe der BET-Methode wird nicht nur die äußere Oberfläche der Partikel beurteilt, sondern auch innere Hohlräume. Da letztere nach der ‘Alterung’ nicht mehr erfaßt werden können, ergeben sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Originalbindemittel) verminderte Oberflächenwerte und somit ein Zerfallsfaktor kleiner ‘1’. Werte kleiner ‘1’ signalisieren aber eine Dominanz der Partikelagglomeration gegenüber dem Kornzerfall. Somit ist die Bezeichnung als Kornzerfall aus logischer Sicht inkorrekt (Abb. 59, grüne Säulen).

Besser, weil methodisch bedingt korrekter, läßt sich der Kornzerfall über die Änderung der Blaine-Oberflächen bzw. den D 50 – Wert beurteilen.

In den Abb. 60 und 61 weist der recht kompakten Naturgips 2 sowohl vor als auch nach der Alterung folgerichtig ein sehr geringes Zerfallsvermögen auf. Diese Abbildungen machen aber auch deutlich, daß durch Alterung die hygro-mechanische Stabilität von Stuckgipsen deutlich verbessert und an die Qualität stabiler Chargen herangeführt werden kann.

Die detaillierten Werte sind in den Tabellen F 1, F 2, F 3, F 4, F 5 sowie F 6 (Anlage F) zusammengefaßt.

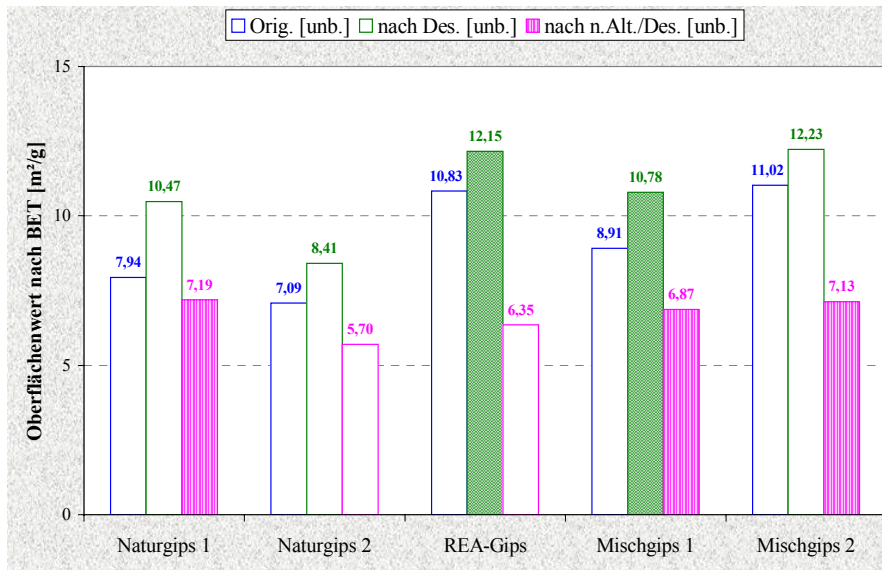
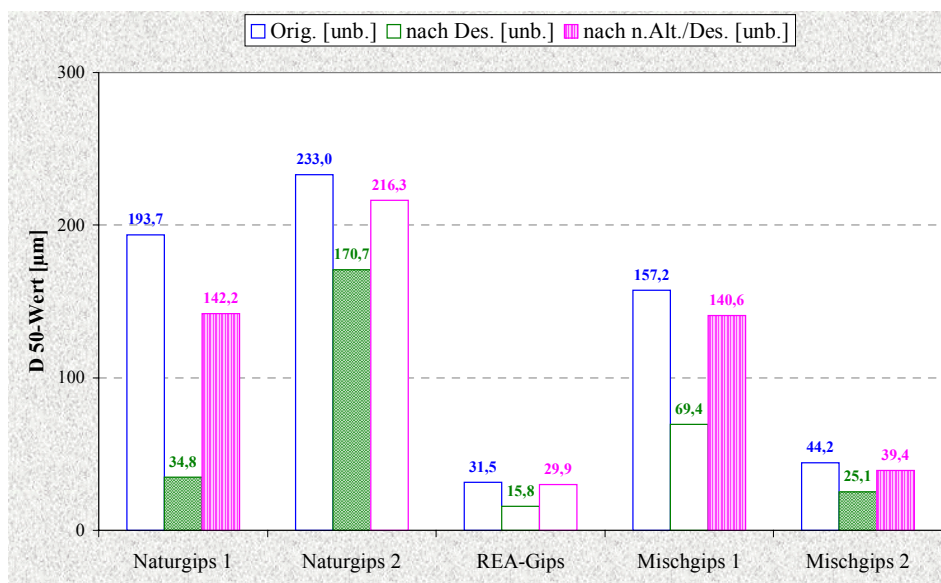
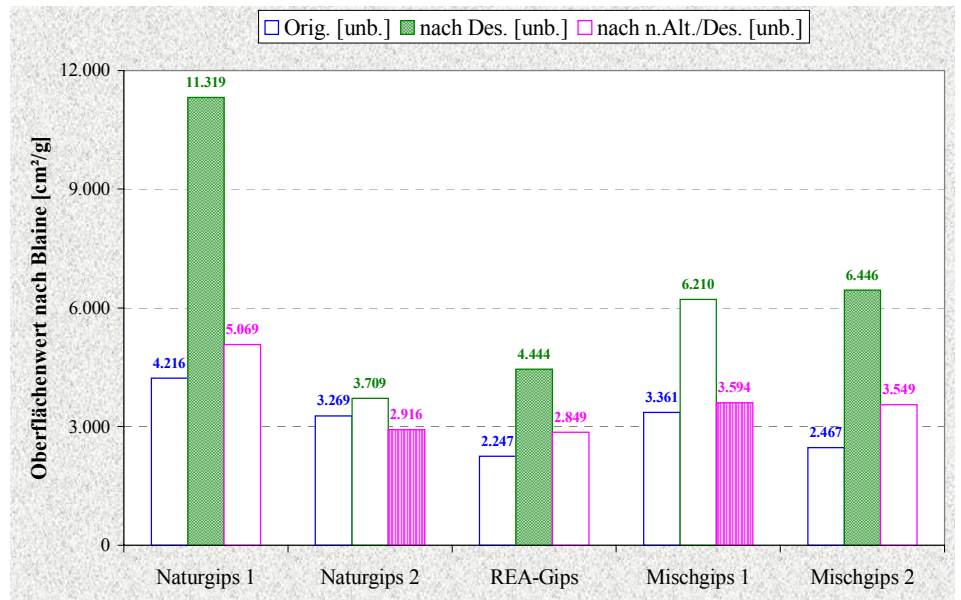
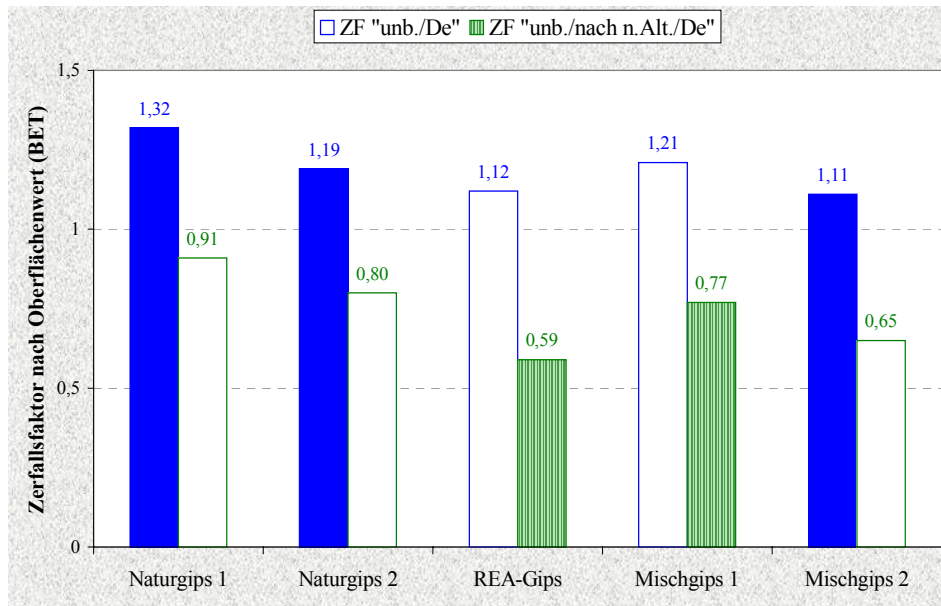


Abb. 57:  
Änderung der  
Blaine-Oberflächen  
der Stuckgipse bei  
natürlicher Alterung



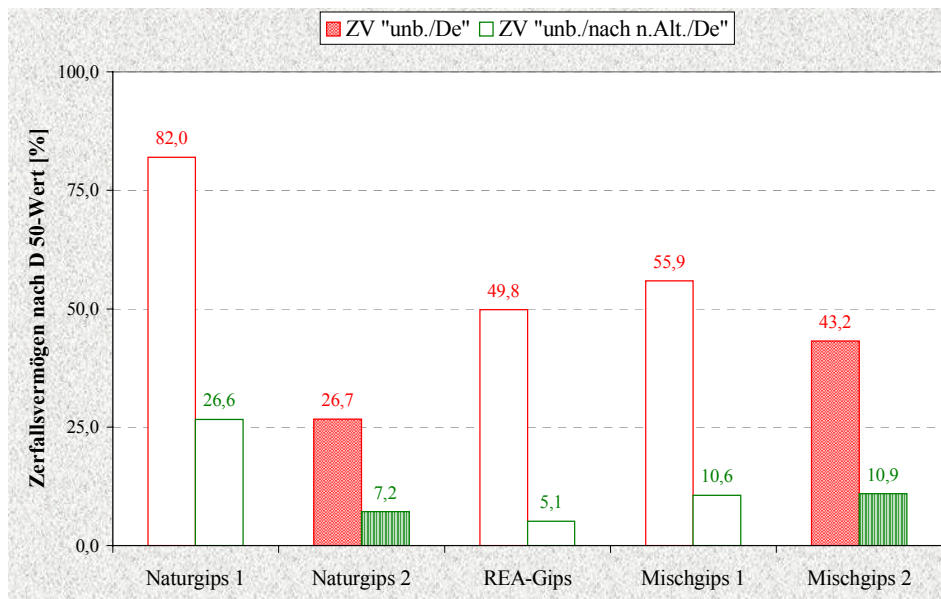
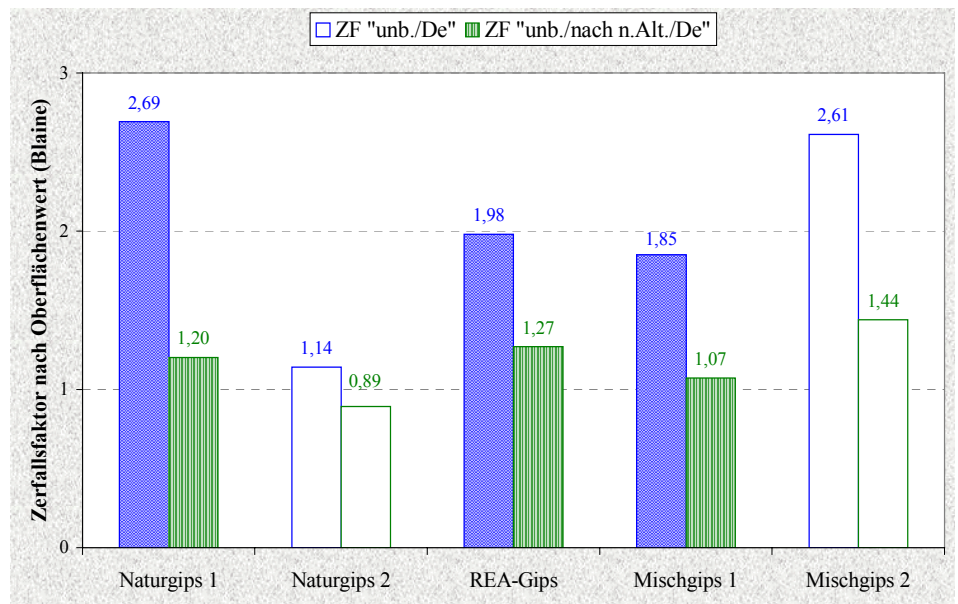
Blaue Säule:  
Grüne Säule:  
Pinkfarbene Säule:

Stuckgips (unaridisiert)  
Stuckgips (unaridisiert) nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)  
natürlich gealterter Stuckgips nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)



**Abb. 59:**  
Änderung der Zerfallsfaktoren der Stuckgipse aus BET-Oberfläche bei natürlicher Alterung

**Abb. 60:**  
Änderung der Zerfallsfaktoren der Stuckgipse aus Blaine-Oberfläche bei natürlicher Alterung



**Abb. 61:**  
Änderung des Zerfallsvermögens der Stuckgipse aus D 50-Wert bei natürlicher Alterung



-----  
 \* \* ) Bedeutung der Farbenunterschiede der oben dargestellten Abbildungen

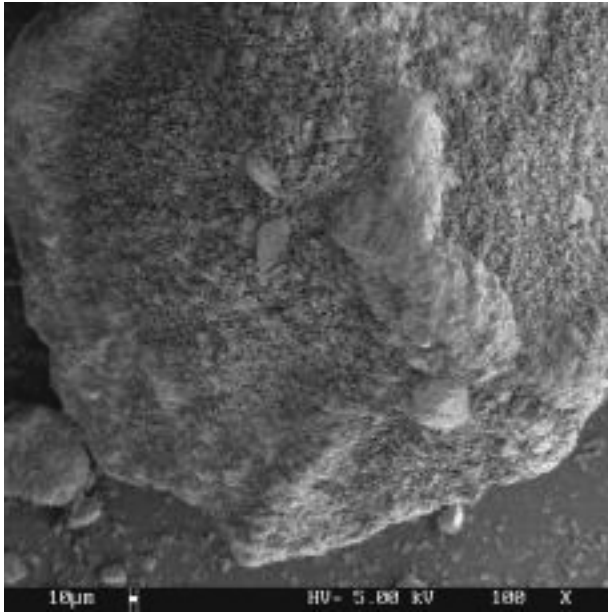
|                    |   |                                                      |
|--------------------|---|------------------------------------------------------|
| <i>Blaue Säule</i> | - | <i>Stuckgips (unaridisiert)</i>                      |
| <i>Grüne Säule</i> | - | <i>natürlich gealterter Stuckgips (unaridisiert)</i> |
| <i>Rote Säule</i>  | - | <i>Stuckgips (unaridisiert)</i>                      |

### 5.3.7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

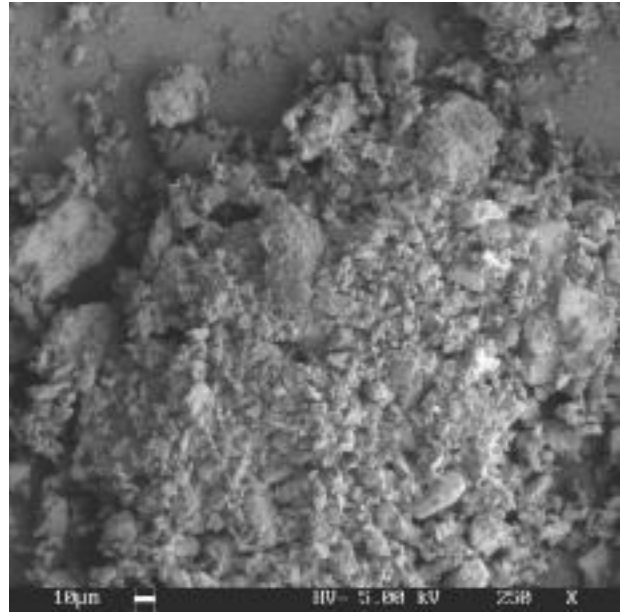
Die REM-Aufnahmen (beispielhaft in Abb. 62, 64, 68 und 69) belegen, dass im Stuckgips nach der Alterung (künstliche und/oder natürliche Alterung) zumindest teilweise eine verstärkte Agglomeration stattfindet. Dabei kommt es zu einem Zusammenhaften von Partikeln kleinerer und mittlerer Abmessungen untereinander sowie zu deren Agglomeration an der Oberfläche vom Grobkorn.

Die Abbildungen 63 und 65 zeigen, dass die nach der Alterung im Stuckgips gebildeten Agglomerate auch nach der Desintegrierung noch erhalten bleiben.

Eine Agglomeration der Partikeln im Stuckgips aus dem REA-Gips ist nach der Alterung kaum feststellen (Abb. 66). Daher ist auch bei Mischgipsen (beispielhaft am Stuckgips aus dem Mischgips 2 mit REA-Gips-Anteil von 50 %) eine spürbare Agglomeratbildung der Partikeln nach der Alterung nicht festzustellen (Abb. 70, 71).



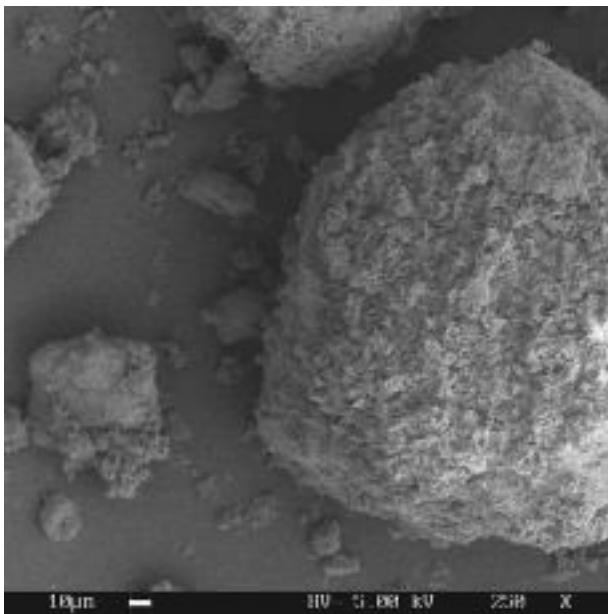
a)  
*Agglomeratbildung an der Oberfläche  
eines Grobkornes*



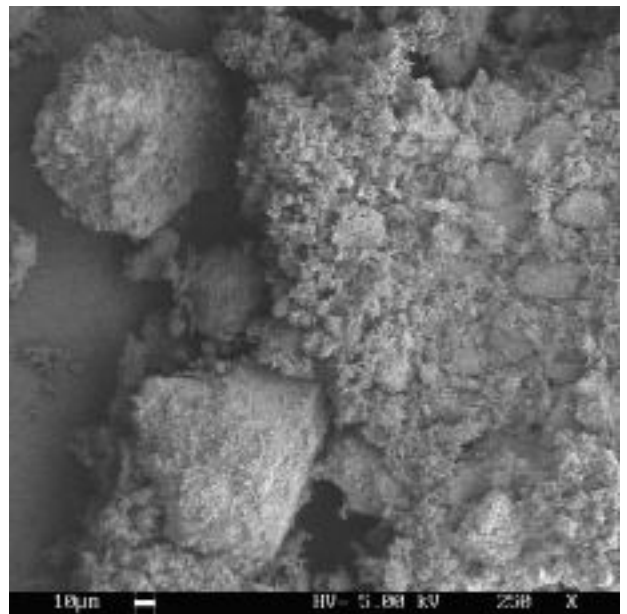
b)  
*Agglomeratbildung feiner Partikeln*

**Abb. 62** [a, b]:

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von **Stuckgipspartikeln** aus dem **Naturgips 1**, nach der natürlichen Alterung*



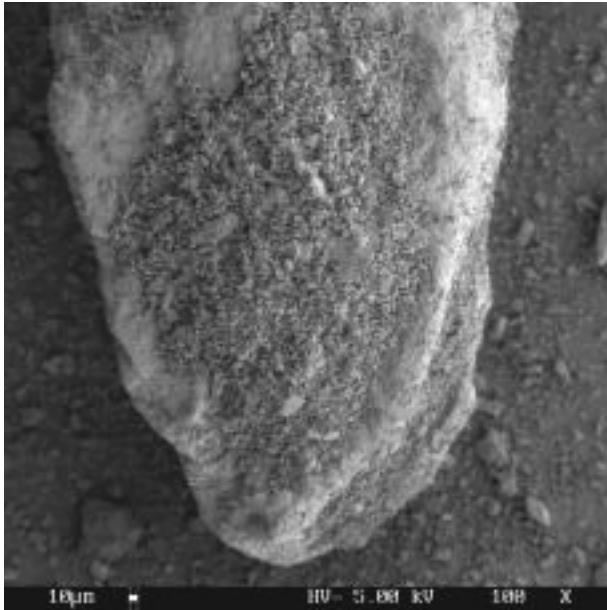
a)  
*Agglomerate an der Oberfläche  
eines Grobkornes*



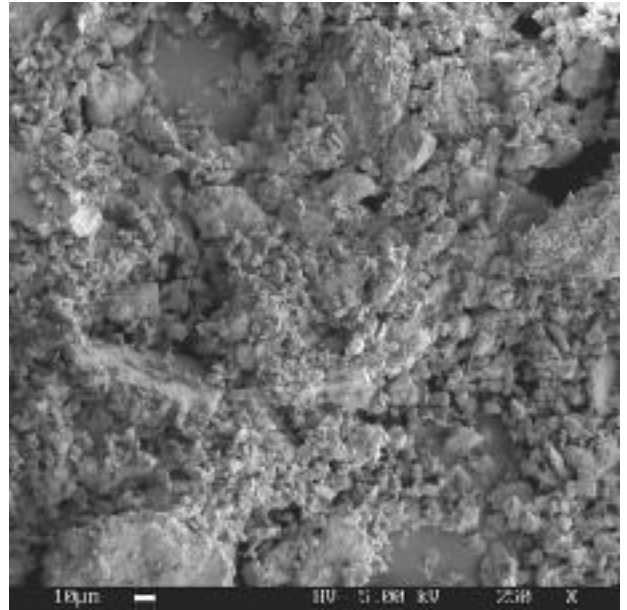
b)  
*Agglomerate feiner Partikeln*

**Abb. 63** [a, b]:

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von **Stuckgipspartikeln** aus dem **Naturgips 1**, nach der natürlichen Alterung und nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)*



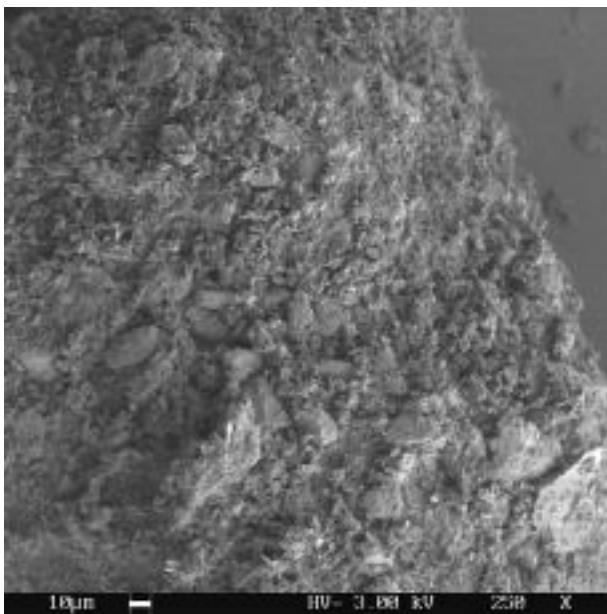
a)  
*Agglomeratbildung an der Oberfläche  
eines Grobkornes*



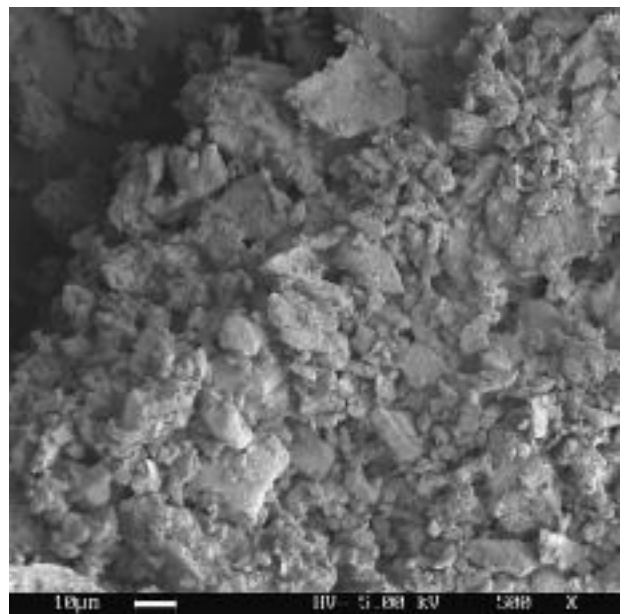
b)  
*Agglomeratbildung feiner Partikeln*

**Abb. 64** [a, b]:

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem Naturgips 2, nach der natürlichen Alterung*



a)  
*Agglomerate an der Oberfläche  
eines Grobkornes*

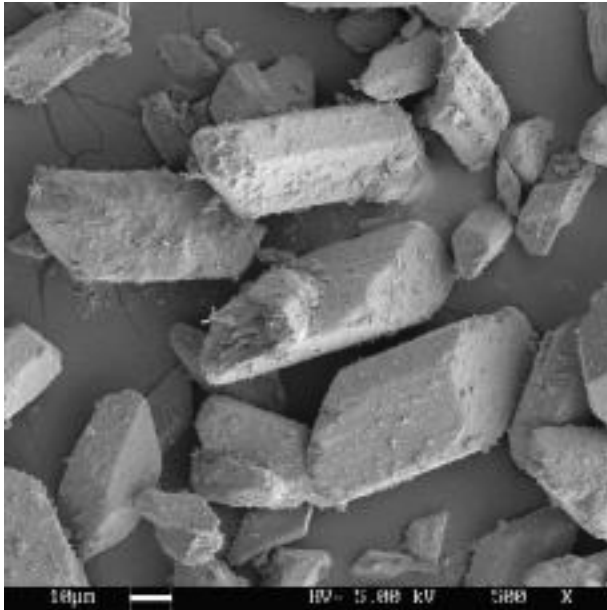


b)  
*Agglomerate feiner Partikeln*

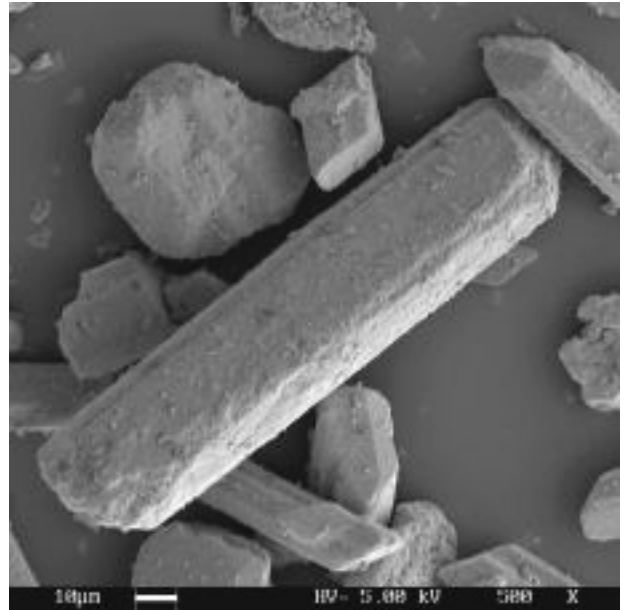
**Abb. 65** [a, b]:

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem Naturgips 2, nach der natürlichen Alterung und nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)*





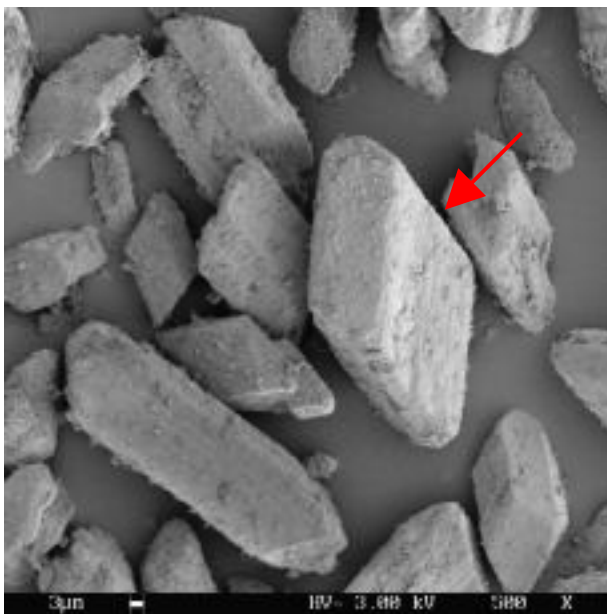
a)  
*keinerlei Agglomeratbildung  
nach dem Alterungsversuch*



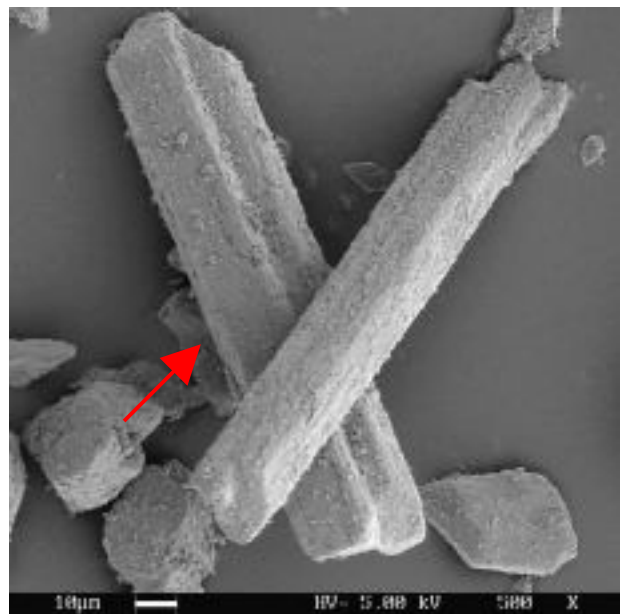
b)  
*keinerlei Agglomeratbildung  
nach dem Alterungsversuch*

**Abb. 66** [a, b]:

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem REA-Gips, nach der natürlichen Alterung*



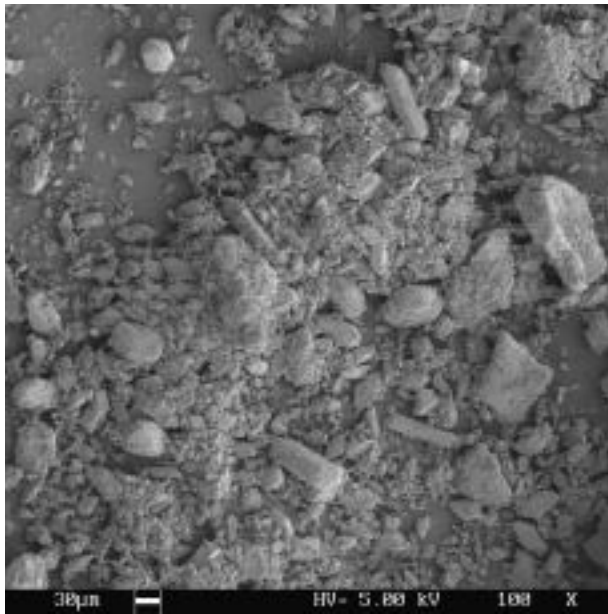
a)  
*ein Nachweis zur Verbesserung der Kornstabilität des REA-Gipses nach der Alterung  
prismatische Kornform*



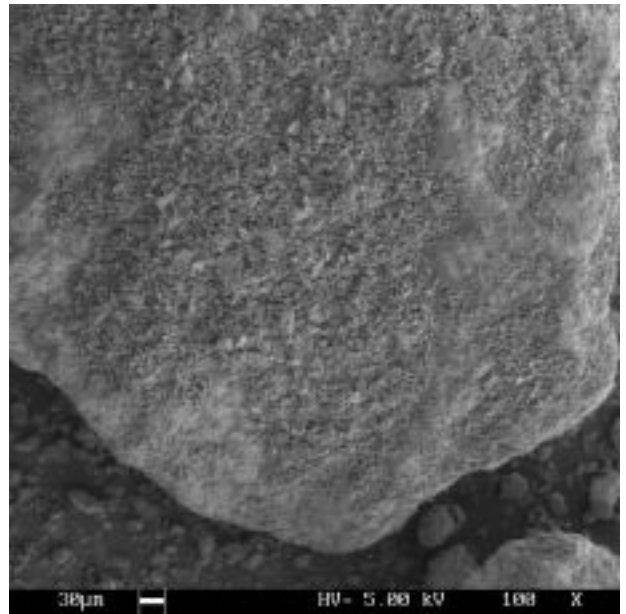
b)  
*längliche Kornform*

**Abb. 67** [a, b]:

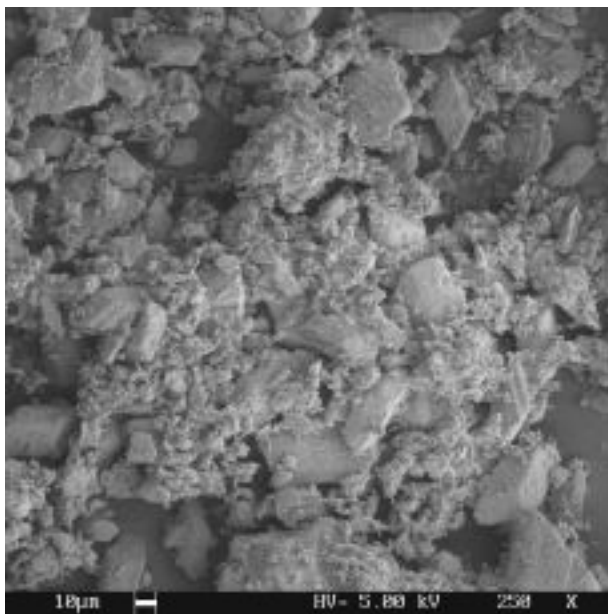
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem REA-Gips, nach der natürlichen Alterung und nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)*



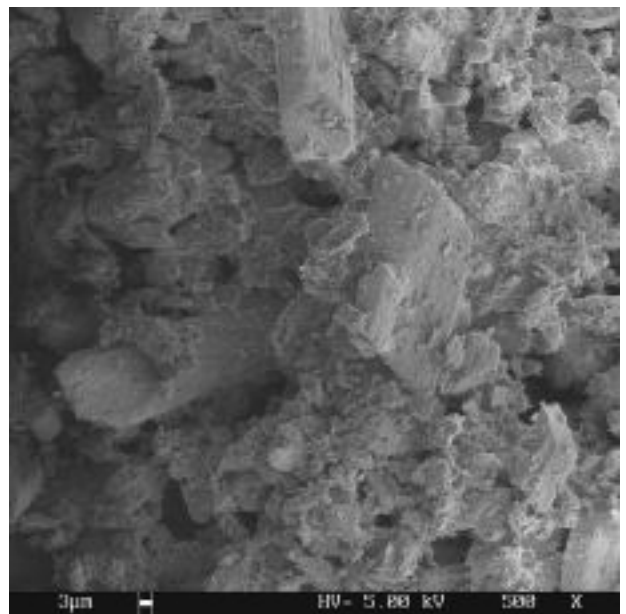
a)  
*Agglomeratbildung feiner Partikeln*



b)  
*Agglomeratbildung an der Oberfläche  
eines Grobkornes*

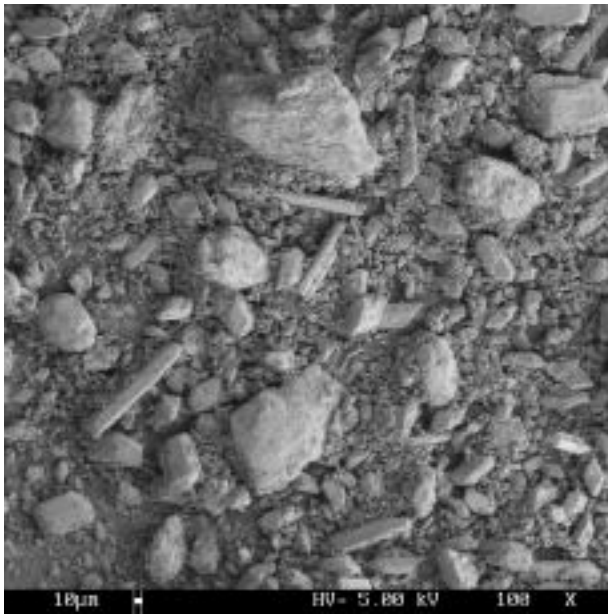


c)  
*Agglomeratbildung feiner Partikeln*

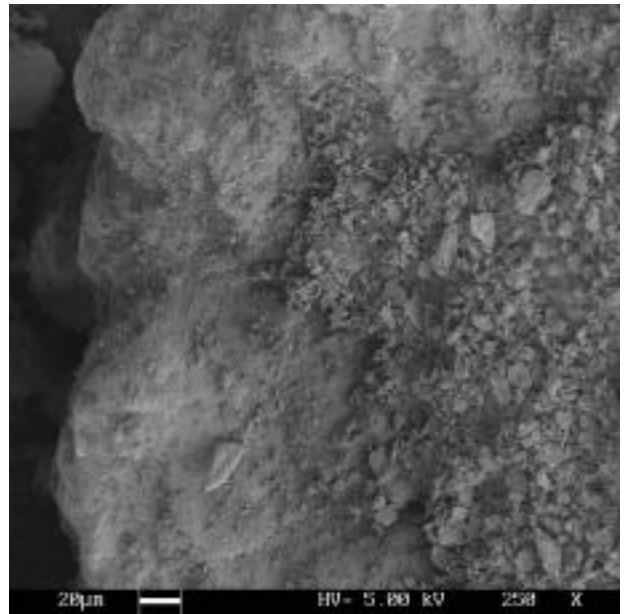


d)  
*Agglomeratbildung feiner Partikeln*

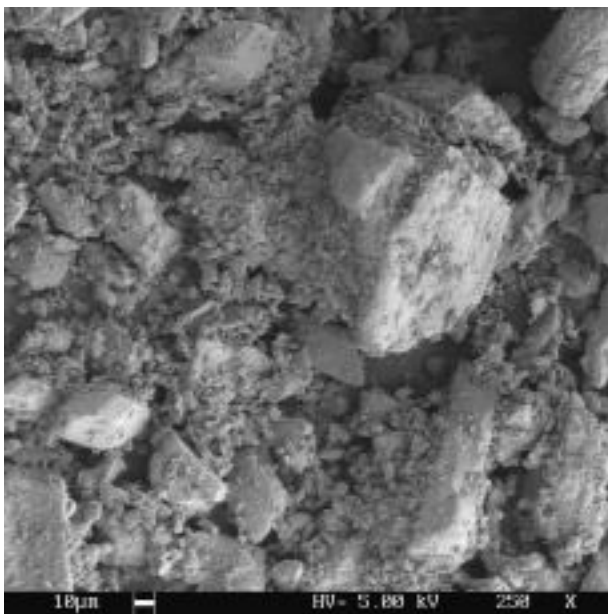
**Abb. 68** [a, b, c und d]:  
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem Mischgips 1,  
nach der künstlichen Alterung*



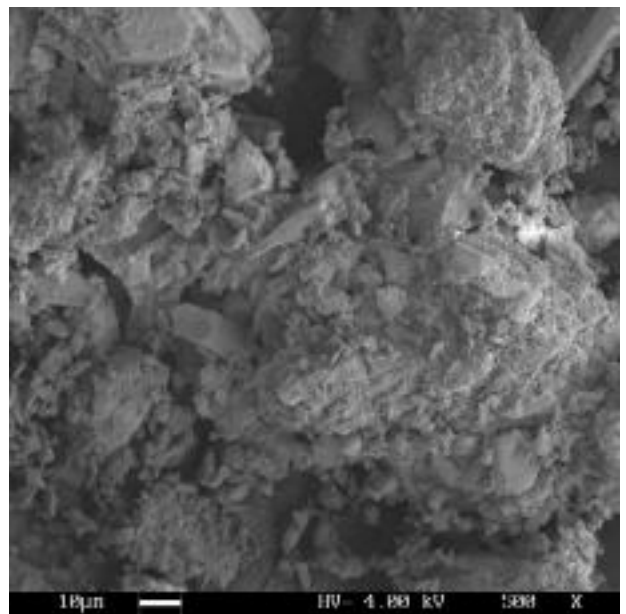
a)  
*Agglomeratbildung feiner Partikeln*



b)  
*Agglomeratbildung an der Oberfläche  
eines Grobkornes*



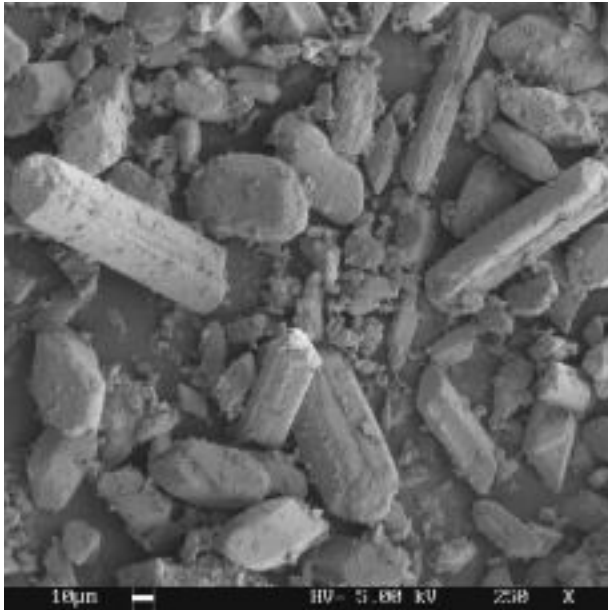
c)  
*Agglomeratbildung feiner Partikeln*



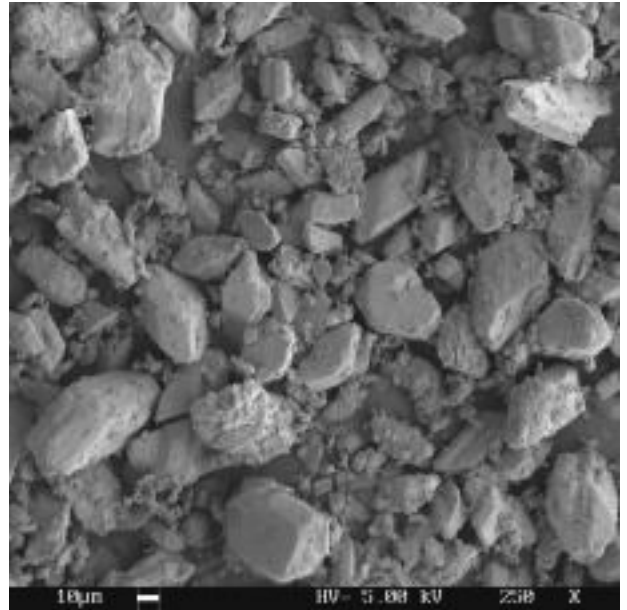
d)  
*Agglomeratbildung feiner Partikeln*

**Abb. 69** [a, b, c und d]:  
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem Mischgips 1,  
nach der natürlichen Alterung*



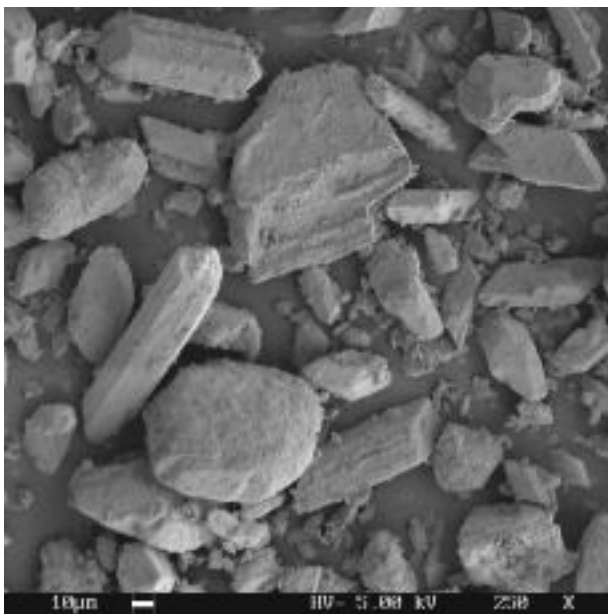


a)  
*keine Agglomeratbildung  
nach dem Alterungsversuch*

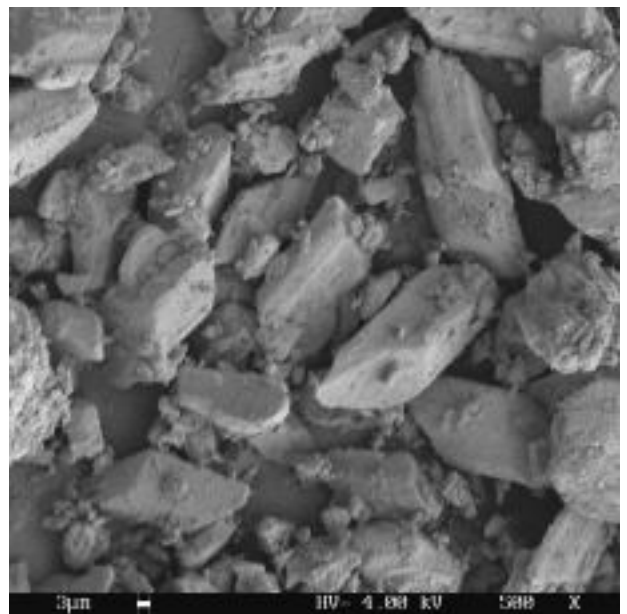


b)  
*keine Agglomeratbildung  
nach dem Alterungsversuch*

**Abb. 70 [a, b]:**  
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem Mischgips 2,  
nach der künstlichen Alterung*



a)  
*keine Agglomeratbildung  
nach dem Alterungsversuch*



b)  
*keine Agglomeratbildung  
nach dem Alterungsversuch*

**Abb. 71 [a, b]:**  
*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Stuckgipspartikeln aus dem Mischgips 2,  
nach der natürlichen*

## VI. Aridisierung im Laborkocher

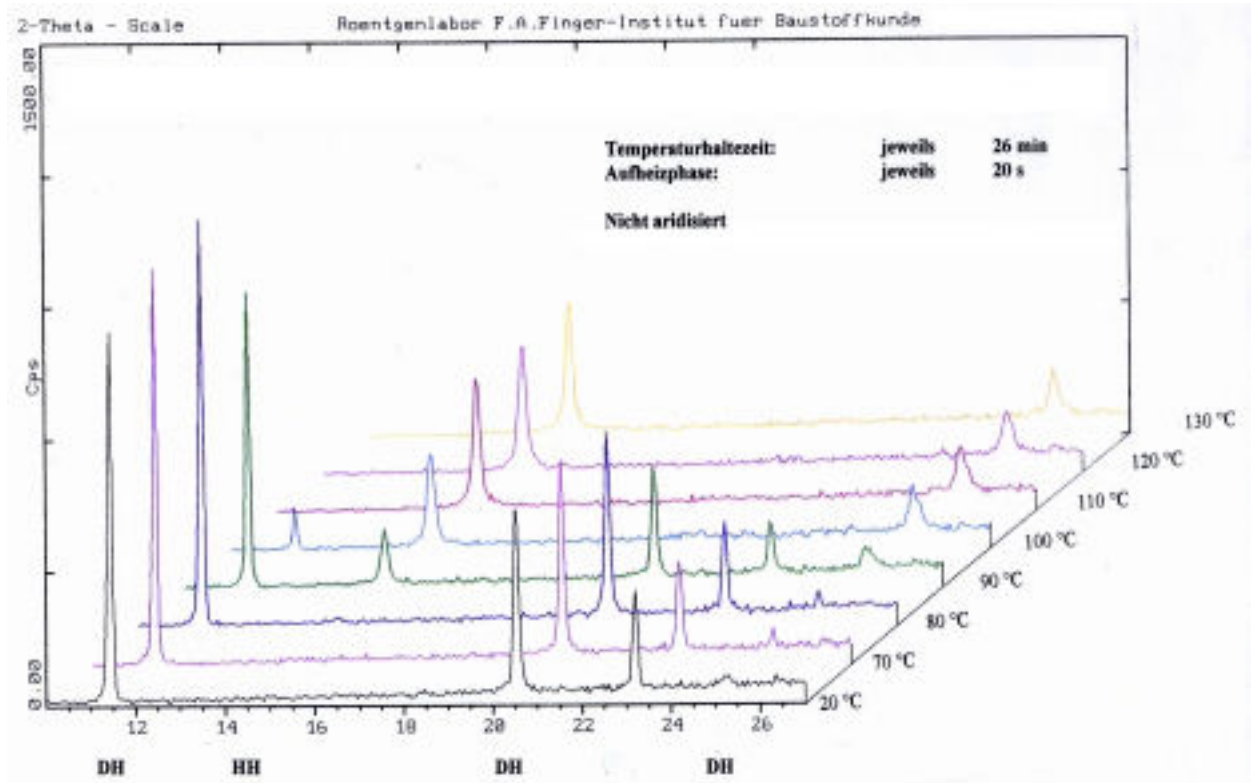
Ziel der Aridisierung ist es, Stuckgipse mit stabilen Verarbeitungseigenschaften herzustellen. Durch die Aridisierung weisen die erbrannten Gipsbinder niedrigere spezifische Oberflächen und höhere Einstreumengen auf, Eigenschaften die sich auch bei Einwirkung von Umwelteinflüssen (Luftfeuchtigkeit) kaum verändern.

Das Wesen der Aridisierung besteht darin, dass die Gipskörner während des Entwässerungsprozesses (Brennprozesses) zumindest teilweise mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen werden. Dies wird durch eine möglichst gleichmäßig Zugabe von Aridisierungsmitteln (z.B. hygroskopische Salze) vor oder während des Calcinierens als Feststoff oder in flüssiger Form (Einsprühung) erreicht. So stellt sich lokal ein erhöhter Wasserdampfpartialdruck ein. Durch Umlösungs- und Rekristallisationserscheinungen auf der Kristalloberfläche können die entstehenden Wasseraustrittskanäle geschlossen werden. Außerdem ist durch den entstandenen Flüssigkeitsfilm eine bessere Wärmeübertragung auf die Gipskristalle möglich [47]. Das sich die zur Entwässerung erforderliche Energie verringert, zeigen eigene röntgenographische Untersuchungen (siehe Abb. 72-73). Bei der aridisierten Probe (Calciumchlorid – 0,1 %) ist bereits bei 80 °C ein Halbhydrat-Peak erkennbar.

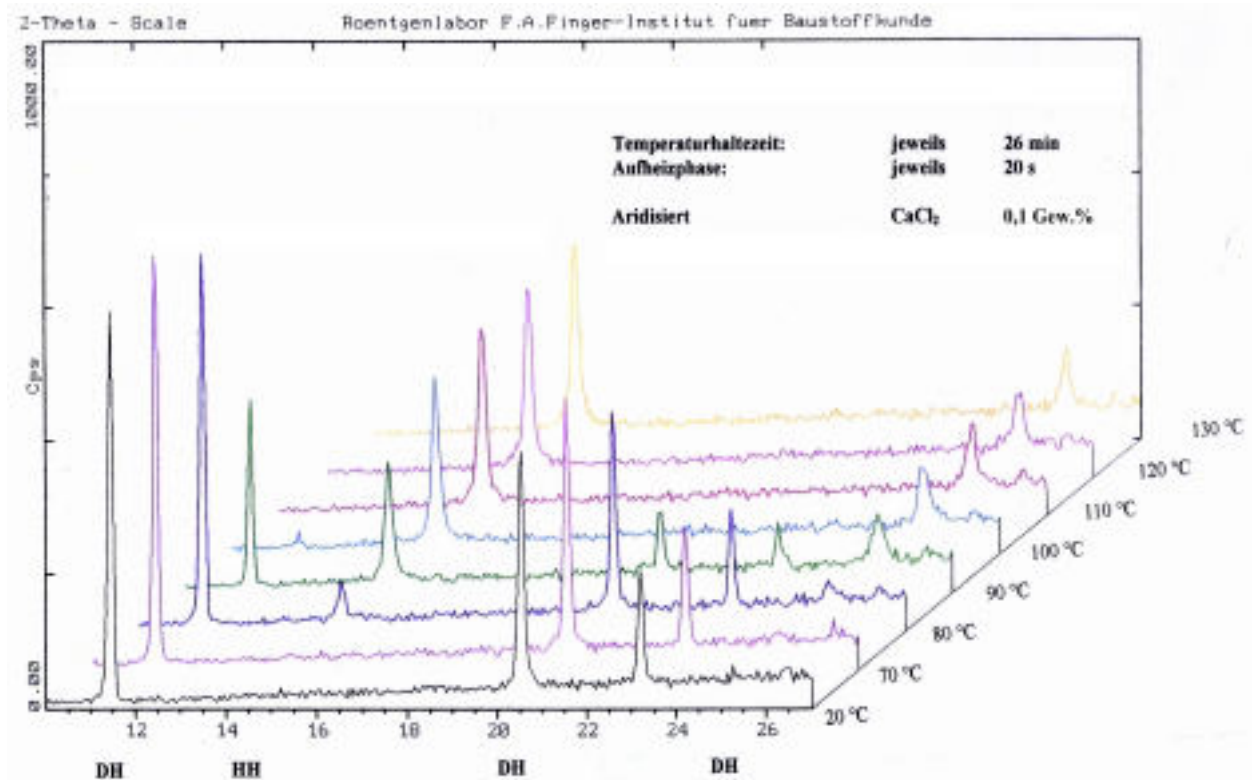
Der Einsatz von Calciumchlorid als Aridisierungsmittel führt teilweise zum Absinken der Festigkeiten (Brinellhärte, Druckfestigkeiten) der erhärteten Stuckgipse [48]. Zurückzuführen ist dies auf eine erhöhte Ausgleichsfeuchte in den Produkten. Die Biegezugfestigkeiten verschlechtern sich indes nicht. Durch die Zugabe von Borsäure können die nachteiligen Effekte des  $\text{CaCl}_2$  zum größten Teil aufgehoben werden. Die Feuchteaufnahme sinkt und die Festigkeitsverluste vermindern sich.

Weitere Aridisierungsmitteln, mit denen eine dem  $\text{CaCl}_2$  vergleichbare Wirkung (Wasserdampfpartialdruck) zu erzielen ist, sind:

- 0,05-0,8 % (vorzugsweise 0,1-0,4 %) Chloride des Magnesiums, Calciums, Cobalts oder Zinns [DE 2336220 C2];
- 0,05-0,8 % (vorzugsweise 0,1-0,4 %) Kalium- bzw. Magnesiumperchlorat [DE 2336220 C2];
- Natriumsuccinat (z.Z. bei  $\alpha$ -Gipsen als Kristallisationsbildner eingesetzt, Effektivität vom Druck abhängig);
- weitere Fruchtsäurederivate (Stoffe wirken gleichzeitig als Verzögerer).



**Abb. 72:** Darstellung der Entwässerung des Naturgipses 2 mittels Röntgendiffraktometrie



**Abb. 73:** Darstellung der Entwässerung des mit Calciumchlorid aridisierten Naturgipses 2 mittels Röntgendiffraktometrie

Versuche mit Aridisierungsmitteln waren bislang nur in Chargenkochern erfolgreich. Durch die Veränderung des Wasserdampfpartialdruckes wird beim Calcinieren eine kompakte (wenig zerklüftete) Kristallform erzeugt. Derartige Stuckgipse nehmen deshalb bezüglich ihrer Eigenschaften eine Zwischenstellung zwischen  $\alpha$ -Gipsen (längliche, ausgeprägte Kristalle) und  $\beta$ -Stuckgipsen (stark zerklüftete Kristallform) ein. Es ist davon auszugehen, daß bei kompakterer Kornform der Stuckgipse ein Kornzerfall weitgehend verhindert bzw. vermindert werden kann. Ob die Zugabe stark hygroskopischen Zusätze auch Auswirkungen auf die hygromechanische Stabilität (Kornzerfall) von Stuckgips hat, sollte durch nachfolgende Untersuchungen an einen Technikumskocher herausgefunden werden.

## **6.1 Beschreibung des Verfahrens zur Aridisierung**

Die Aridisierung erfolgte im Labor-Mischer Eirich Type RV02 (8-10 Ltr.). Mischzeit und Mischintensität sind so abgestimmt, dass eine gleichmäßige Verteilung der Aridisierungsmitteln gewährleistet ist. Die Verteilung flüssiger Aridisierungsmitteln erfolgte mittels einer speziellen Sprüheinrichtung. Diese wird dabei im Mischer so positioniert, dass keine Flüssigkeit gegen Topfwandung oder Wirbler sprüht. Eine gleichmäßige Verwirbelung der Aridisierungslösung wird durch einen Luftdruck von ca. 6 atm erreicht.

Bei festen Aridisierungsmitteln wird das Aridisierungsmittel direkt in den Mischer auf den Rohgips gegeben.

## **6.2 Charakterisierung der mit $\text{CaCl}_2$ -Lösung behandelten Gipsen**

Nach dem zuvor beschriebenen Verfahren der Aridisierung wurden alle fünf im Kapitel III charakterisierten Rohgipse (Ausgangsstoffe: Naturgips 1, Naturgips 2, REA-Gips und Mischgips 1 sowie Mischgips 2) vor Beginn der Calcinierung im Technikumskocher mit 32 %ige Calciumchloridlösung (0,1 Gew.%) behandelt.

**Tabelle 18:** Kenngrößen der verwendeten Dihydrate vor und nach der Behandlung mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (32 %ig)

| Probenbezeichnung                                    | Einheit                 | Naturgips 1  | Naturgips 2  | REA-Gips    | Mischgips 1 | Mischgips 2 |
|------------------------------------------------------|-------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Kristallwassergehalt:                                |                         | 17,9         | 6,6          | 19,4        | 17,3        | 18,1        |
| Reinheitsgrad:                                       |                         |              |              |             |             |             |
| -gesamt                                              | %                       | 85,5         | 79,3         | 92,7        | 82,7        | 86,5        |
| -davon Reindihydrat                                  | %                       | 85,5         | 77,17        | 85,30       | 79,18       | 80,7        |
| Halbhydratgehalt <sup>1)</sup>                       | %                       | 0,0          | 2,1          | 7,4         | 3,5         | 5,8         |
| <b><u>Vor der Aridisierung</u></b>                   |                         |              |              |             |             |             |
| freie Feuchte                                        | %                       | 0,1          | 0,1          | 0,1         | 0,1         | 0,1         |
| <b>Körnung</b> (aus Diagramm)                        |                         |              |              |             |             |             |
| >1000 µm                                             | %                       | 1,4          | 0,9          | 0,0         | 0,9         | 0,7         |
| >500 µm                                              | %                       | 25,9         | 27,8         | 0,0         | 20,9        | 13,9        |
| >200 µm                                              | %                       | 49,2         | 52,3         | 0,0         | 40,9        | 26,4        |
| >64 µm                                               | %                       | 66,0         | 68,6         | 0,3         | 54,1        | 34,3        |
| <b>D 50-Wert</b>                                     | µm                      | <b>189,8</b> | <b>224,7</b> | <b>30,9</b> | <b>94,0</b> | <b>39,8</b> |
| Schüttgewicht:                                       |                         |              |              |             |             |             |
| - lose                                               | g/l                     | 1314         | 1397         | 1100        | 1382        | 1294        |
| - gestampft                                          | g/l                     | 1695         | 1695         | 1351        | 1695        | 1587        |
| Reindichte                                           | g/cm <sup>3</sup>       | 2,369        | 2,397        | 2,346       | 2,385       | 2,368       |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                            | <b>m<sup>2</sup>/g</b>  | <b>2,05</b>  | <b>1,74</b>  | <b>0,79</b> | <b>1,59</b> | <b>1,25</b> |
| sp. Ober. nach Blaine                                | cm <sup>2</sup> /g      | 1670         | 1449         | 1529        | 1582        | 1563        |
| Chlorid-Gehalt                                       | ppm <sup>2)</sup>       | 62           | 128          | 95          | 109         | 99          |
| <b>Berechneter <math>\text{CaCl}_2</math>-Gehalt</b> | <b>ppm<sup>2)</sup></b> | <b>97</b>    | <b>200</b>   | <b>149</b>  | <b>171</b>  | <b>155</b>  |
| <b><u>Nach der Aridisierung</u></b>                  |                         |              |              |             |             |             |
| freie Feuchte                                        | %                       | 0,3          | 0,2          | 0,4         | 0,2         | 0,3         |
| <b>Körnung</b> (aus Diagramm)                        |                         |              |              |             |             |             |
| >1000 µm                                             | %                       | 0,9          | 0,7          | 0,0         | 1,1         | 0,5         |
| >500 µm                                              | %                       | 24,7         | 26,2         | 0,0         | 21,2        | 13,1        |
| >200 µm                                              | %                       | 47,3         | 52,2         | 0,0         | 41,0        | 25,5        |
| >64 µm                                               | %                       | 64,9         | 67,8         | 0,2         | 53,8        | 33,8        |
| <b>D 50-Wert</b>                                     | µm                      | <b>167,0</b> | <b>223,6</b> | <b>30,2</b> | <b>93,4</b> | <b>39,3</b> |
| Reindichte                                           | g/cm <sup>3</sup>       | 2,362        | 2,387        | 2,345       | 2,373       | 2,356       |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                            | <b>m<sup>2</sup>/g</b>  | <b>1,36</b>  | <b>1,02</b>  | <b>0,86</b> | <b>1,11</b> | <b>0,97</b> |
| sp. Ober. nach Blaine                                | cm <sup>2</sup> /g      | 1641         | 1381         | 1439        | 1398        | 1359        |
| Chlorid-Gehalt                                       | ppm <sup>2)</sup>       | 683          | 795          | 754         | 782         | 785         |
| <b>Berechneter <math>\text{CaCl}_2</math>-Gehalt</b> | <b>ppm<sup>2)</sup></b> | <b>1069</b>  | <b>1244</b>  | <b>1180</b> | <b>1224</b> | <b>1229</b> |

<sup>1)</sup> Halbhydrat durch Analcinierung während des Trocknungsvorgangs

<sup>2)</sup> ppm=mg/kg



Sämtliche Kenngrößen der Rohgipse vor und nach der Behandlung mit Calciumchloridlösung (0,1 Gew.%) sind in der Tabelle 18 zu finden.

Nach der Behandlung mit Calciumchloridlösung (Anstieg der berechneten Calciumchloridmenge in Dihydrate um ca. 1000 ppm, d.h 0,1 Gew.% (1000 mg/kg)) sind folgende Veränderungen in der Qualität der Rohgipse zu verzeichnen:

- Wie erwartet kommt es durch den zusätzliche Mischvorgang zu einer Verfeinerung der Körnung von Naturgips 1 im gesamten Bereich der Kornverteilung und geringfügige Verfeinerung der Körnung von Naturgips 2 im groben Bereich der Kornverteilung;
- Besondere Beachtung verdient die Erkenntnis, dass Aridisierungsmittel bereits bei der Benetzung der Rohgipse zu einer Abnahme der BET-Oberflächenwerte bei den Natur- und Mischgipsen führen;
- Die Blaine-Oberflächen verringern sich nur geringfügig (Agglomerationserscheinungen).

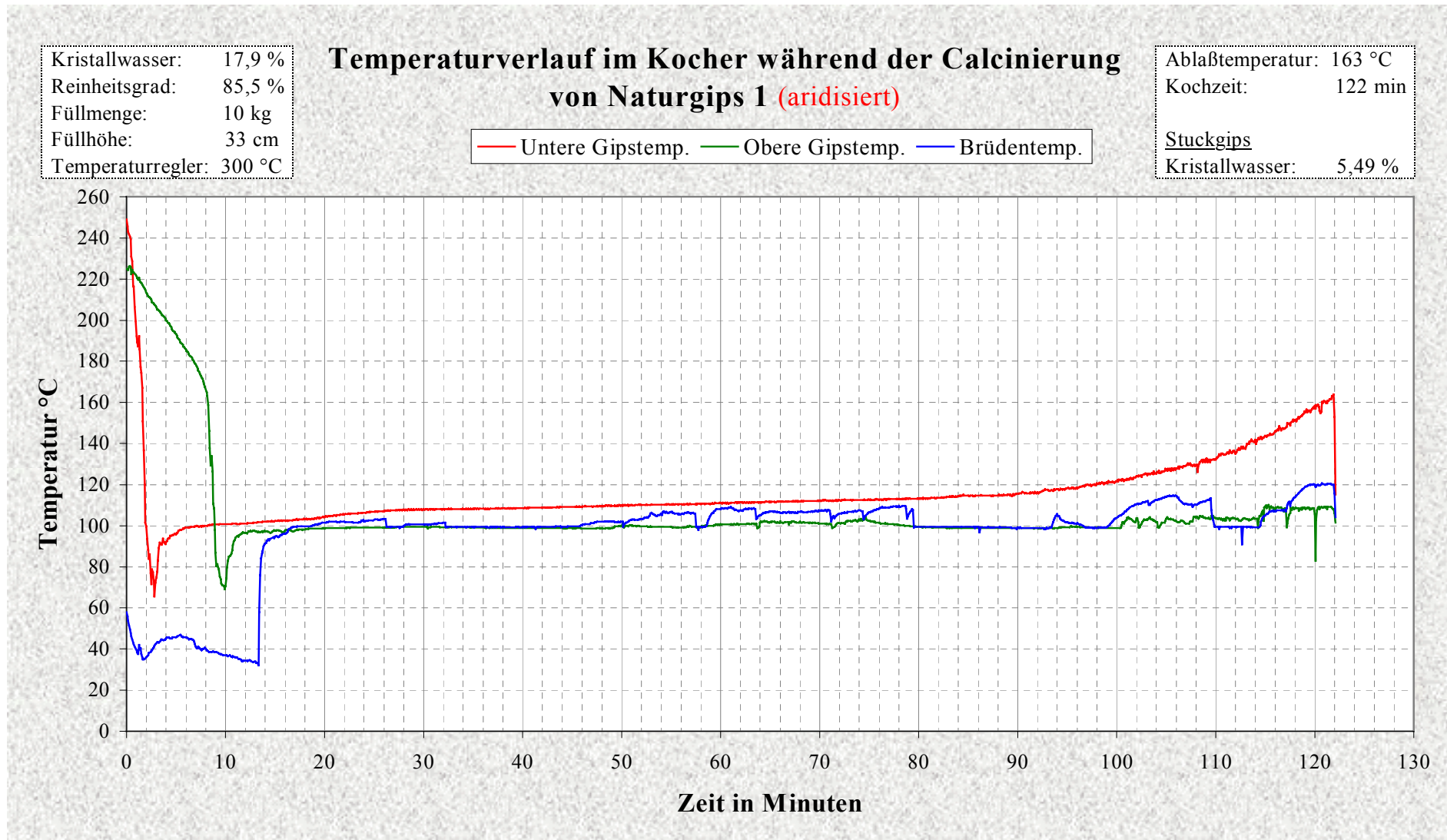
### 6.3 Beschreibung der Herstellungsbedingungen

Alle fünf mit Calciumchloridlösung behandelten Rohgipse wurden nach dem zuvor beschriebenen Regime gebrannt. Die entsprechenden Kennwerte sind in der Tabelle 19 zu finden.

**Tabelle 19:** Kennwerte der Kocherversuchen mit behandelten Gipsen ( $\text{CaCl}_2 = 0,1$  Gew.%)

| Probenbezeichnung                  | Einheit | <u>Naturgips 1</u> | <u>Naturgips 2</u> | <u>REA-Gips</u>  | <u>Mischgips 1</u> | <u>Mischgips 2</u> |
|------------------------------------|---------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| <u>Rohgips:</u>                    |         |                    |                    |                  |                    |                    |
| Schüttgewicht                      | g/l     | 1.314              | 1.397              | 1.100            | 1.382              | 1.294              |
| Kristallwasser                     | %       | 17,9               | 16,6               | 19,4             | 17,3               | 18,1               |
| Reinheit<br>(bezogen auf Dihydrat) | %       | 85,5               | 79,3               | 92,7             | 82,7               | 86,5               |
| Aridisierungsmenge                 | Gew.%   | 0,1                | 0,1                | 0,1              | 0,1                | 0,1                |
| <b>Füllhöhe</b>                    | cm      | <b>33</b>          | <b>33</b>          | <b>33</b>        | <b>33</b>          | <b>33</b>          |
| Ablasstemperatur                   | °C      | 163 [171]          | 173 [175]          | 160 [168]        | 170 [175]          | 164 [173]          |
| <b>Kochzeit</b>                    | min     | <b>122</b> [107]   | <b>114</b> [133]   | <b>102</b> [113] | <b>113</b> [112]   | <b>104</b> [107]   |
| Kochzeitunterschied                | min     | +15                | -19                | -11              | +1                 | -3                 |
| <u>Stuckgips:</u>                  |         |                    |                    |                  |                    |                    |
| Kristallwasser                     | %       | 5,49 [5,26]        | 4,97 [5,42]        | 5,34 [5,98]      | 5,04 [5,20]        | 5,32 [5,15]        |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der Calcinierung mit unaridisierten Gipsen angegeben



**Abb. 74:** Beispiel des Temperaturverlaufes bei der Entwässerung mit Aridisierungsmittel ( $\text{CaCl}_2 = 0,1 \text{ Gew.}\%$ )

Die zeitlichen Temperaturänderungen während des Brennprozesses mit 0,1 Gew.% Aridisierungsmittel zeigt die Abb. 74 am Beispiel des Naturgipses 1. Beim Kocherversuch mit behandeltem Naturgips 1 sind deutlich die Temperaturunterschiede zwischen unterem und oberem Kocherteil, wie beim Kocherversuch mit unbehandeltem Naturgips 1, noch zu erkennen. Bei Erreichen von 163 °C nach 122 Minuten Kochzeit wurde der Brennprozess abgebrochen. Hier ist eine Verlängerung der Kochzeit (um 15 Minuten im Vergleich zu unbehandeltem) durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  feststellen. Dabei beträgt der Kristallwassergehalt von 5,49 %.

Im Gegensatz zum Naturgips 1 (siehe auch Anlage D) zeigt sich bei Naturgips 2 eine kürzere Kochzeit durch der Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ . Bei Erreichen von 173 °C wurde der Brennprozess abgebrochen und dabei betrug die Kochzeit bei diesem Kocherversuch von 114 Minuten (ca. 19 Minuten kürzer als beim Kocherversuch mit unbehandeltem Naturgips 2). Der Kristallwassergehalt lag bei 4,97 %.

In den Abb. 72 und 73 sind die temperaturabhängigen Veränderungen der Phasenzusammensetzung bei der Entwässerung von Naturgips 2 (ohne und mit Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ ) mittels Röntgendiffraktometrie dargestellt. Durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  als Aridisierungsmittel wird bei dieser Untersuchung die Entstehung der Halbhydratphase während der Calcinierung beschleunigt. Zum Beispiel tritt in der Abb. 72 der Halbhydratpeak erst bei 90 °C auf, aber bei Zugabe von 0,1 Gew.%  $\text{CaCl}_2$  erscheint dieser Peak bereits bei 80 °C (siehe Abb. 73).

Dieses Effekt *-Verkürzung der Kochzeit durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ -* ist auch beim REA-Gips festzustellen. Hier verkürzt sich die Kochzeit durch die Behandlung mit dem Aridisierungsmittel um 11 Minuten. Der Brennprozess wurde beim Erreichen von 160 °C nach 102 Minuten abgebrochen, dabei betrug der Kristallwassergehalt 5,34 %. Die Materialtemperaturen im Kocher waren bei beiden Brennversuchen (behandelter und unbehandelter REA-Gips) nahezu gleich (siehe Anlage D).

Bei den Mischgipsen ist eine deutlichen Auswirkung des  $\text{CaCl}_2$  auf die Kochzeit nicht zu erkennen. Nach 113 Minuten (bei 170 °C) wurde der Brennprozess mit dem aridisierten Mischgips 1 abgebrochen (Kristallwassergehalt = 5,04 %). Diese Werte lagen im Bereich des Mischgips 2: Kochzeit = 104 Minuten, Ablass Temperatur = 164 °C sowie Kristallwassergehalt = 5,32 %.

Während der Calcinierung der mit Calciumchloridlösung behandelten Dihydrate wurde im Kocher vergleichsweise niedrigere Temperatur als bei unbehandelten Dihydrate im unteren Teil des Kochers gemessen.

## 6.4 Charakterisierung der aridisierten Stuckgipse

Durch die Besprühung der Rohgipse mit verdünnter wässriger Salzlösung ( $\text{CaCl}_2$ ) und anschließender Calcinierung entstanden aridisierte Stuckgipse. Deren Kenngrößen sind der Tabelle 30 zu entnehmen.

Die Kristallwassergehalte und die Phasenzusammensetzungen der so hergestellten Stuckgipse unterscheiden sich zu denen ohne Vorbehandlung (vergleiche mit der Tabelle 10 im Kapitel 5.3.2). Ursache hierfür sind Unterschiede beim Calcinierungsvorgang (z.B. Kochzeit).

**Tabelle 20:** Kenngrößen der gebrannten Stuckgipse (aridisiert)

|                                               | Einheit                         | Stuckgips aus                |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1                  | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| Kristallwasser                                | %                               | 5,49                         | 4,97                         | 5,34                         | 5,04                         | 5,32                         |
| <u>Phasen:</u>                                |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| Halbhydrat                                    | %                               | 78,8                         | 73,7                         | 81,4                         | 76,5                         | 80,3                         |
| Anhydrit III                                  | %                               | 0,7                          | 0,7                          | 9,3                          | 1,8                          | 2,6                          |
| Anhydrit II,s                                 | %                               | 1,7                          | 1,6                          | 4,6                          | 1,3                          | 1,5                          |
| Dihydrat                                      | %                               | 0,5                          | 0,6                          | 0,0                          | 0,1                          | 0,8                          |
| freie Feuchte                                 | %                               | 0,0                          | 0,0                          | 0,0                          | 0,0                          | 0,0                          |
| Einstreumenge/WGW                             | g/---                           | 205 / 0,49                   | 236 / 0,42                   | 162 / 0,62                   | 244 / 0,41                   | 211 / 0,47                   |
| VB/VE                                         | min:sek                         | 7:50/15:10                   | 7:45/14:00                   | 8:00/17:45                   | 6:00/12:15                   | 5:30/11:00                   |
| 24 h Rehydratation                            | %                               | 85,8                         | 80,7                         | 97,5                         | 83,1                         | 89,0                         |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                      | %                               | 1,1                          | 0,7                          | 0,0                          | 1,0                          | 0,7                          |
| >500 µm                                       | %                               | 25,4                         | 26,7                         | 0,0                          | 23,6                         | 15,9                         |
| >200 µm                                       | %                               | 48,2                         | 53,7                         | 0,0                          | 45,1                         | 29,6                         |
| >64 µm                                        | %                               | 65,9                         | 69,1                         | 0,2                          | 57,9                         | 38,1                         |
| <b>D 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>                       | <b>175,3</b> [167,0]         | <b>238,9</b> [223,6]         | <b>31,4</b> [30,1]           | <b>135,3</b> [93,4]          | <b>43,4</b> [39,3]           |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>6,11</b> [1,36]           | <b>6,40</b> [1,02]           | <b>9,36</b> [0,86]           | <b>5,73</b> [1,11]           | <b>7,63</b> [0,97]           |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>4.394</b> [1.641]<br>0,42 | <b>3.775</b> [1.381]<br>0,42 | <b>2.306</b> [1.439]<br>0,60 | <b>2.994</b> [1.398]<br>0,44 | <b>2.358</b> [1.359]<br>0,50 |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | 2,683 [2,362]                | 2,711 [2,387]                | 2,730 [2,345]                | 2,678 [2,373]                | 2,675 [2,356]                |
| Chlorid-Gehalt                                | ppm <sup>1)</sup>               | 889                          | 908                          | 824                          | 846                          | 815                          |
| berechneter $\text{CaCl}_2$ -Gehalt           | ppm <sup>1)</sup>               | 1392                         | 1422                         | 1289                         | 1324                         | 1276                         |

Schüttgewicht beträgt beim Stuckgips aus Naturgips 1 „lose“ 1.188 [g/l] bzw. „gestampft“ 1.515 [g/l]

<sup>1)</sup> ppm = mg/kg

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der Calcinierung angegeben

Der Kristallwassergehalt des aridisierten Stuckgipses aus dem REA-Gips beträgt 5,34 % (KW von Stuckgips „unbehandelt“ = 5,98 %). Die Phasenanalyse liefert folgende Ergebnisse: Halbhydrat = 81,4 %, Anhydrit III = 9,3 %, Anhydrit II,s = 4,6 % (die zugehörigen Werte des Stuckgipses aus dem „unbehandelten“ REA-Gips: HH = 89,9 %, A III = 3,4 %, A II,s = 2,4 %). Hier ist eine Übercalcinierung des aridisierten Stuckgipses aus dem REA-Gips zu verzeichnen. Der Grund dafür ist eine ca. 10 Minuten längere Calcinierung des aridisierten REA-Gipses im Kocher, als dies notwendig gewesen wäre (siehe Anlage D).

Der Dihydratgehalt der Stuckgipse aus Naturgips 1, Naturgips 2 und Mischgips 1 sowie Mischgips 2 ist auf Anbackungen unter dem Kocherdeckel zurückzuführen.

Die höheren Einstreumengenwerte aller fünf aridisierten Stuckgipse im Vergleich zu den Stuckgipsen ohne Vorbehandlung weisen darauf hin, dass die Aridisierung im Chargenkocher zur Senkung des Wasserbedarfes der Stuckgipse geführt hat.

Die vergleichsweise kurzen Versteifungszeiten der aridisierten Stuckgipse sind im Zusammenhang mit dem Dihydratgehalt der jeweiligen Stuckgipse zu sehen.

Der Rehydratationsgrad der aridisierten Stuckgipse blieb fast unverändert im Vergleich zu den unbehandelten Stuckgipsen.

Wie die ohne Vorbehandlung hergestellten Stuckgipse, weisen auch die aridisierten Stuckgipse eine Vergröberung der Körnung infolge der Calcinierung auf. Es ist ferner anzumerken, dass die aridisierten Stuckgipse aus dem Naturgips 1 und dem Mischgips 1 im Vergleich zu den jeweiligen nichtaridisierten Stuckgipsen (Naturgips 1 und Mischgips 1) ein feineres Kornband aufweisen (D 50-Werte von Naturgips 1: „unbehandelt“ = 193,7 µm und „aridisiert“ = 175,3 µm; D 50-Wert von Mischgips 1: „unbehandelt“ = 157,2 µm und „aridisiert“ = 135,3 µm).

Wie bereits zuvor (Kapitel 5.3.4.1) erwähnt, ist ein signifikanter Anstieg der BET-Oberfläche der jeweiligen Stuckgipse durch die Calcinierung zu verzeichnen. Dieser Zunahme fällt aber bei Aridisierung der Rohgipse geringer aus.

Der vergleichsweise höhere Blaine-Wert des aridisierten Stuckgipses aus dem Naturgips 2 nach der Calcinierung ist auf die starke mechanische Zerstörung im Kocher zurückzuführen. Die Unterschiede in den Blaine-Oberflächenwerten bei den anderen Stuckgipsen hängen mehr

oder weniger mit der Fehlerhaftigkeit bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach dieser Methode zusammen.

Die Dichtewerte der aridisierten Stuckgipse nach der Calcinierung liegen etwas höher als bei den ohne Vorbehandlung hergestellter Stuckgipse.

Durch die Calcinierung ändert sich der Calciumchloridgehalt der Proben nur unwesentlich.

Die im Technikumskocher hergestellten Stuckgipse in ihrer Qualität durchschnittlichen in Produktionsanlagen hergestellten Stuckgipsen.

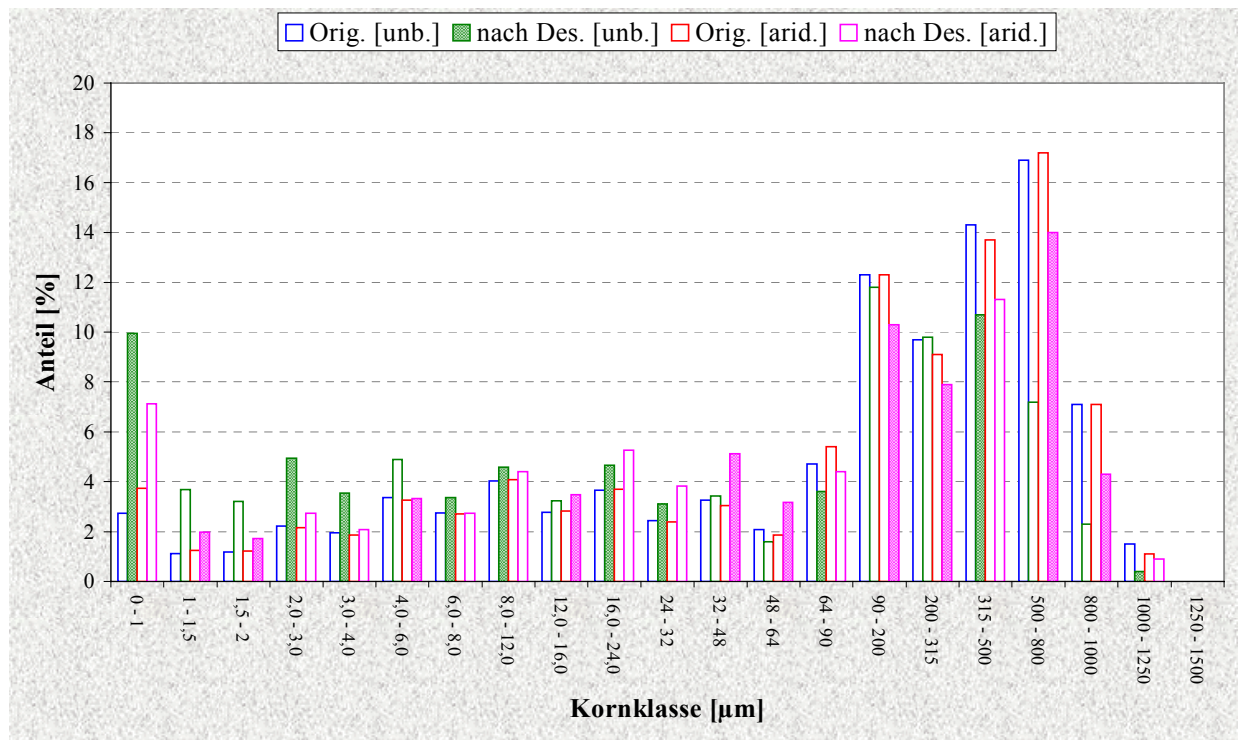
## 6.5 Einfluss der Aridisierung auf die Kornstabilität von Stuckgips

Nach der Abkühlung der aridisierten Stuckgipse auf Raumtemperatur (ca. 21 °C) wurden sie nach der zuvor beschriebenen Methode auf ihre Kornstabilität (Desintegration mittels IKA-Rührer) einzeln geprüft. Die Ergebnisse der Desintegrationsprüfung der einzelnen aridisierten Stuckgipse sind in der Tabelle 21 dargestellt. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die hygro-mechanische Stabilität der aridisierten Stuckgipse im Vergleich zu den unbehandelten (siehe Tabelle 11 im Kapitel 5.3.3) deutlich verbessert hat.

**Tabelle 21:** Ergebnisse der Desintegrationsprüfung der im Technikum erbrannten Stuckgipse (aridisiert)

|                                               |                                 | Stuckgips aus                |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1                  | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| <b>Nach Desintegration:</b>                   |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| Gewichtsverlust<br>(gel. Stg. Menge)          | %                               | 8,5                          | 8,3                          | 10,0                         | 8,9                          | 8,7                          |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                      | %                               | 0,9                          | 0,5                          | 0,0                          | 0,8                          | 0,4                          |
| >500 µm                                       | %                               | 19,2                         | 24,9                         | 0,0                          | 21,2                         | 13,4                         |
| >200 µm                                       | %                               | 38,4                         | 51,2                         | 0,0                          | 41,5                         | 26,0                         |
| >64 µm                                        | %                               | 53,1                         | 66,1                         | 0,1                          | 53,2                         | 33,1                         |
| <b>D 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>                       | <b>81,8</b> [175,3]          | <b>213,0</b> [238,9]         | <b>27,5</b> [31,4]           | <b>91,9</b> [135,3]          | <b>37,2</b> [43,4]           |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>8,31</b> [6,11]           | <b>7,68</b> [6,40]           | <b>10,03</b> [9,36]          | <b>7,93</b> [5,73]           | <b>9,00</b> [7,63]           |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>7.276</b> [4.394]<br>0,45 | <b>4.109</b> [3.775]<br>0,45 | <b>3.232</b> [2.306]<br>0,63 | <b>3.757</b> [2.994]<br>0,48 | <b>3.882</b> [2.358]<br>0,53 |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | 2,731 [2,683]                | 2,719 [2,711]                | 2,729 [2,730]                | 2,731 [2,678]                | 2,729 [2,675]                |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der Kornzerfallprüfung angegeben



**Abb. 75:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Naturgips 1, Fraktionen

unbehandelter Stuckgips: Original – *blaue Säule* und  
nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung) – *grüne Säule*  
aridisierte Stuckgips: Original – *rote Säule* und  
nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung) – *pinkfarbene Säule*.

In den Abbildungen 75 (siehe auch Anlage E: Abb. E 7 – E 10) sind die Veränderungen der Kornzusammensetzungen für die Stuckgipse aus Naturgips 1 beispielhaft zusammengestellt:

- unbehandelter Stuckgips: Original und nach der Desintegrierung;
- aridisierte Stuckgips: Original und nach der Desintegrierung.

Aus den Ergebnissen der Körnungsanalysen nach der Kornzerfallsprüfung (Desintegrierung) stellt man fest, dass die Partikelgrößenabnahme der aridisierten Stuckgipse nicht so stark ist, wie bei den unbehandelten Stuckgipsproben. So ist zum Beispiel der Kornanteil nach der Desintegrierung im Fraktionsbereich 500-800 µm beim aridisierten Stuckgips aus dem Naturgips 1 von ca. 17 % auf nur ca. 14 % gesunken, wobei diese Abnahme beim unbehandelten Stuckgips von ca. 17 % auf ca. 7 % erfolgte.

Eine deutliche Verbesserung der Kornstabilität ist beim aridisierten Stuckgips aus dem REA-Gips festzustellen (Anlage E: Abb. E 8). Dieser Effekt ist auch bei den aridisierten Mischgipsen zu beobachten. Deutlich geringer ist hingegen die Verminderung der Zerfallsneigung beim Naturgips 2 infolge der Aridisierung.



Ein Vergleich der charakteristischen Oberflächenkennwerte zeigt, daß es auch bei den aridierten Stuckgipsen bei Wasserkontakt zu einem Kornzerfall kommt, allerdings fällt dieser weniger intensiv aus als bei den nichtaridisierten Vergleichsproben. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Abbildungen 76 – 78 zusammengestellt.

In der Tabelle 22 und in der Abb. 79 sind die Zerfallsfaktoren angegeben, die auf Basis der BET- bzw. Blaine-Oberflächenwerte bestimmt wurden.

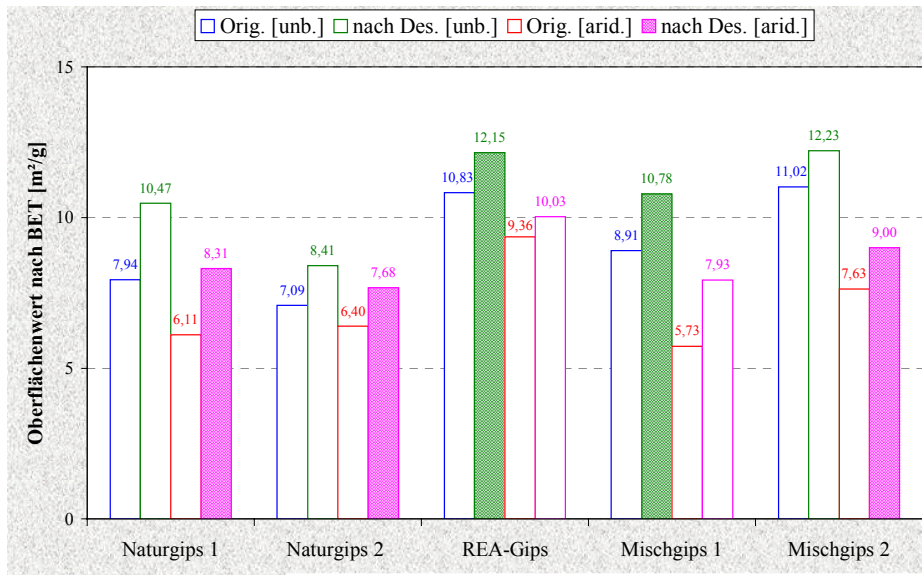
Auch diesen Darstellungen ist zu entnehmen, daß der Naturgips 2 (im Vergleich mit Naturgips 1) wesentlich weniger anfällig bezüglich des Kornzerfalls ist. Auch hier ist die Aussagefähigkeit der Blaine- und D 50 – Werte besser als jene auf Basis der BET-Oberfläche.

Die in Tabelle 22 und in Abb. 80 dargestellten Ergebnisse des Zerfallsvermögens aller fünf Stuckgipse zeugen davon, dass die Aridisierung eine deutliche Verringerung des Kornzerfalls der erbrannten Stuckgipse zu Folge hat.

**Tabelle 22:** Zerfallsfaktoren und Zerfallsvermögen der aridisierten Stuckgipse

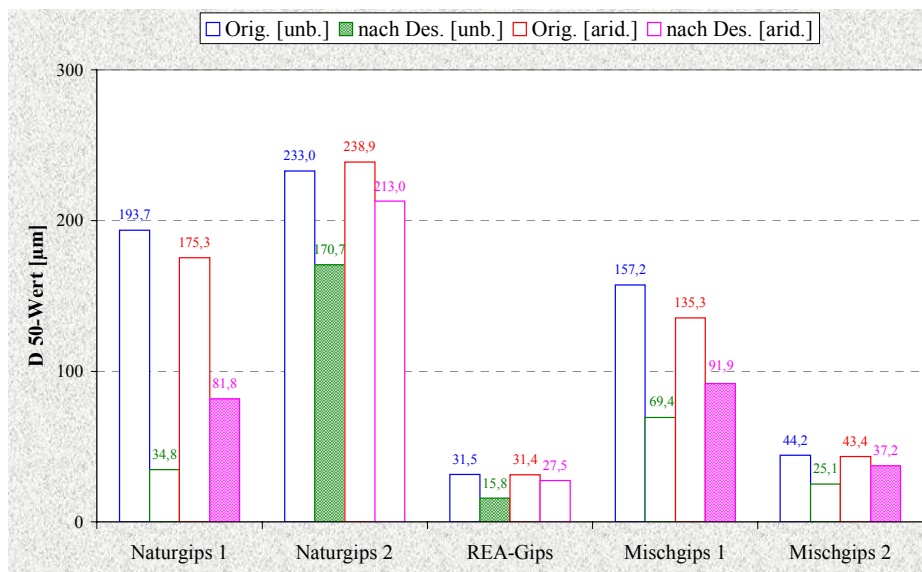
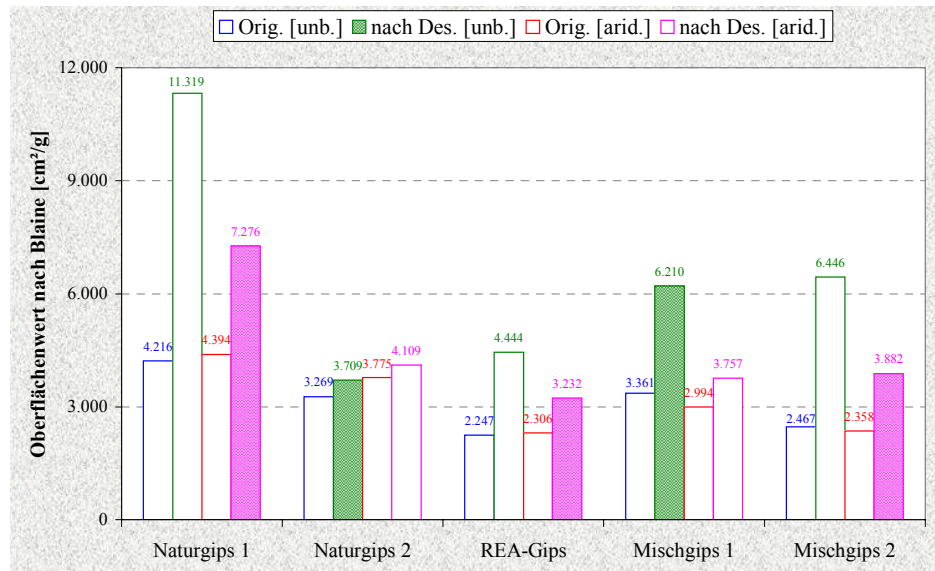
|                                         |      | Stuckgips aus |             |             |             |             |
|-----------------------------------------|------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                         |      | Naturgips 1   | Naturgips 2 | REA-Gips    | Mischgips 1 | Mischgips 2 |
| <b>ZF<sub>De</sub></b> (BET)            | ---- | 1,36 [1,32]   | 1,20 [1,19] | 1,07 [1,12] | 1,38 [1,21] | 1,18 [1,11] |
| <b>ZF<sub>De</sub></b> (Blaine)         | ---- | 1,66 [2,69]   | 1,09 [1,14] | 1,40 [1,98] | 1,26 [1,85] | 1,65 [2,61] |
| <b>ZV<sub>(De)</sub></b> nach D50-Werte | %    | 53,3 [82,0]   | 10,8 [26,7] | 12,4 [49,8] | 32,1 [55,9] | 14,3 [43,2] |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der unaridisierten Stuckgipse angegeben



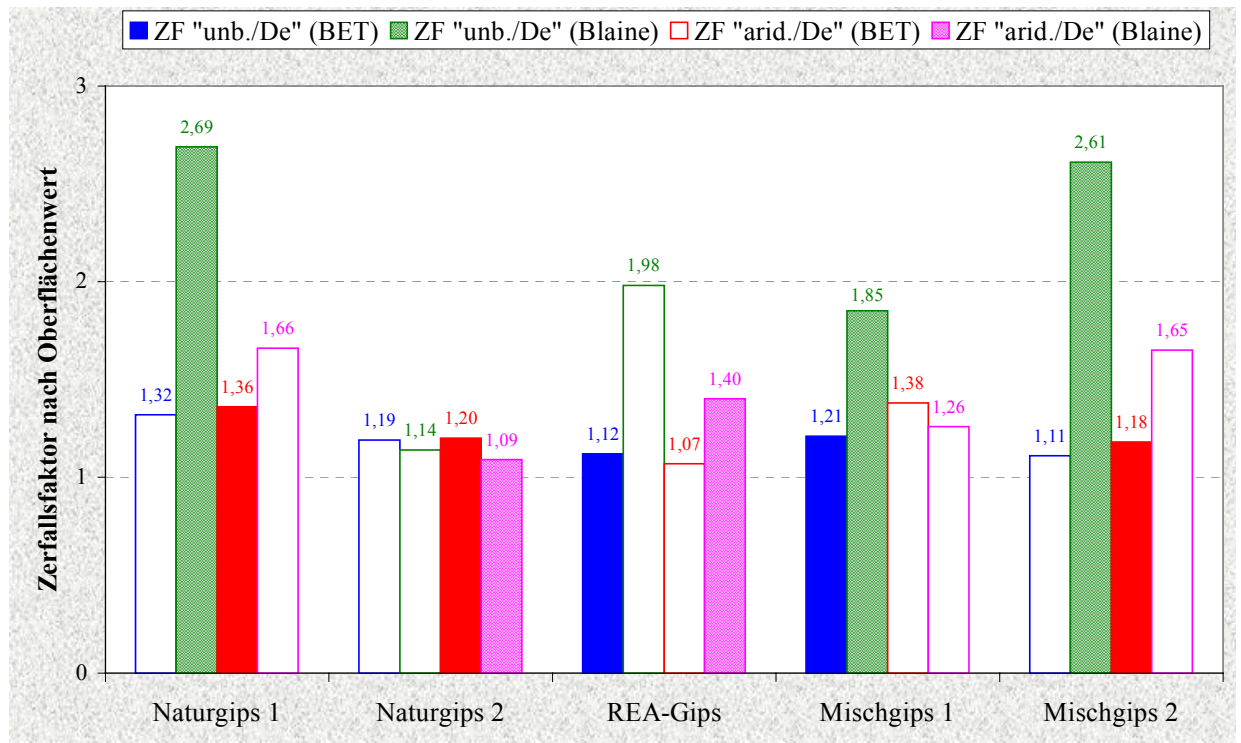
**Abb. 76:**  
Änderung der Oberflächenkennwerte nach BET der hergestellten Stuckgipse

**Abb. 77:**  
Änderung der Oberflächenkennwerte nach Blaine der hergestellten Stuckgipse



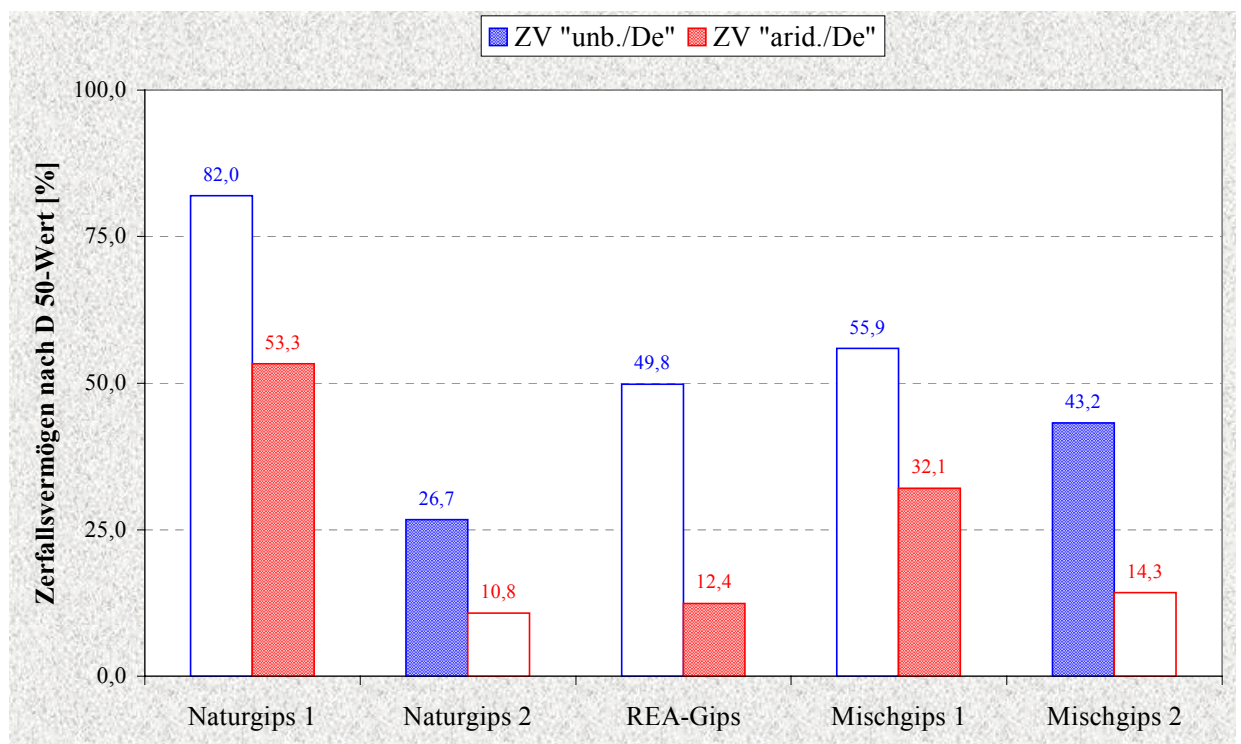
**Abb. 78:**  
Änderung der D 50-Werte der hergestellten Stuckgipse (aus der Körnungsanalyse)

unbehandelter Stuckgips: Original – **blaue Säule** und  
nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration) – **grüne Säule**  
aridierter Stuckgips: Original – **rote Säule** und  
nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration) – **pinkfarbene Säule**.



**Abb. 79:** Die Zerfallsfaktoren der Stuckgipse nach Oberflächenwerten

unbehandelter Stuckgips: Zerfallsfaktor nach BET-Wert – *blaue Säule* und  
 Zerfallsfaktor nach Blaine-Wert – *grüne Säule*  
 aridisierter Stuckgips: Zerfallsfaktor nach BET-Wert – *rote Säule* und  
 Zerfallsfaktor nach Blaine-Wert – *pinkfarbene Säule*.



**Abb. 80:** Das Zerfallsvermögen der Stuckgipse nach D 50-Wert

unbehandelter Stuckgips: *Blaue Säule*  
 aridisierter Stuckgips: *Rote Säule*

## 6.6 Einfluss der Alterung auf die Kornstabilität von aridisierten Stuckgipsen

### 6.6.1 Künstliche Alterung

Nach dem im Kapitel 4.4 beschriebenen Verfahren der künstlichen Alterung wurden die aridierte Stuckgipse im Anschluss an die Calcinierung gealtert. Es ist hervorzuheben, dass die künstliche Alterung aller vier aridisierten Stuckgipse gleich nach den Brennversuchen bei ca. 100 °C Materialtemperatur realisiert wurde. Dabei verringerte sich die Materialtemperatur um ca. 50 °C. Die Wassermenge zur künstlichen Alterung, um den Anhydrit III-Gehalt des erbrannten Stuckgipses (ca. 5 %) abzubauen und einen Feuchtegehalt im gealterten Stuckgips von ca. 1 % zu erreichen, betrug bei diesen Versuchen 40 g H<sub>2</sub>O/kg Stuckgips. Die Kenngrößen der aridisierten Stuckgipse nach der künstlichen Alterung sind der Tabelle 23 zu entnehmen.

**Tabelle 23:** Kenngrößen der aridisierten Stuckgipse nach der künstlichen Alterung

|                                                                 | Einheit                    | Stuckgips aus       |                                  |                                  |                                  |                                  |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                                                                 |                            | Naturgips 1         | Naturgips 2                      | REA-Gips                         | Mischgips 1                      | Mischgips 2                      |
| <u>Gipstemperatur:</u><br>vor der Alterung<br>nach der Alterung | °C<br>°C                   | n.b.<br>n.b.        | ca. 100<br>ca. 47                | ca. 100<br>ca. 48                | ca. 100<br>ca. 59                | ca. 100<br>ca. 52                |
| Wassermenge (H <sub>2</sub> O)                                  | g                          | n.b.                | 40,0                             | 40,0                             | 40,0                             | 40,0                             |
| <b>Kristallwasser</b><br>freie Feuchte                          | %<br>%                     | <b>n.b.</b><br>n.b. | <b>5,29</b> [4,97]<br>0,67 [0,0] | <b>5,89</b> [5,34]<br>0,50 [0,0] | <b>5,76</b> [5,04]<br>0,42 [0,0] | <b>5,81</b> [5,32]<br>0,52 [0,0] |
| <u>Phasen:</u><br><b>Anhydrit III</b><br>Dihydrat               | %<br>%                     | <b>n.b.</b><br>n.b. | <b>0,0</b> [0,74]<br>0,8 [0,6]   | <b>0,0</b> [9,33]<br>0,0 [0,0]   | <b>0,0</b> [1,78]<br>0,1 [0,1]   | <b>0,0</b> [2,57]<br>0,9 [0,8]   |
| <b>Einstreumenge</b><br>WGW                                     | g<br>----                  | <b>n.b.</b><br>n.b. | <b>249</b> [236]<br>0,40         | <b>175</b> [162]<br>0,57         | <b>262</b> [244]<br>0,38         | <b>226</b> [211]<br>0,44         |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                                       | m <sup>2</sup> /g          | <b>n.b.</b>         | <b>5,24</b> [6,40]               | <b>7,64</b> [9,36]               | <b>5,16</b> [5,73]               | <b>6,08</b> [7,63]               |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität                   | cm <sup>2</sup> /g<br>---- | <b>n.b.</b><br>n.b. | <b>3.576</b> [3.775]<br>0,42     | <b>2.304</b> [2.306]<br>0,60     | <b>3.006</b> [2.994]<br>0,44     | <b>2.071</b> [2.358]<br>0,50     |
| Reindichte                                                      | g/cm <sup>3</sup>          | n.b.                | 2,701 [2,711]                    | 2,734 [2,730]                    | 2,669 [2,678]                    | 2,576 [2,675]                    |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der künstlichen Alterung angegeben

Infolge der praktizierten Alterung hat sich der Kristallwassergehalt aller aridisierten Stuckgipse erhöht. Diese Zunahme des Kristallwassers nach der Alterung ist auf den Abbau des Anhydrit III-Gehalt des jeweiligen Stuckgipses zurückzuführen. Das Anhydrit III wurde bei allen vier aridisierten Stuckgipsen in Halbhydrat überführt.

Wie erwartet, wiesen alle aridisierten Stuckgipse nach der künstlichen Alterung eine Erhöhung der Einstreumenge auf Grund der Verringerung der spezifischen Oberfläche auf.

Wie bei den unaridisierten Stuckgipsen führt die künstliche Alterung auch bei den aridisierten Stuckgipsen zu einer Kornvergrößerung infolge der Agglomeration. Dies wird bei den aridisierten Stuckgipsen aus dem Naturgips 2 und aus dem Mischgips 2 besonders deutlich.

Die aridisierte Stuckgipse weisen nach der Alterung erwartungsgemäß eine Abnahme der BET-Oberfläche auf. Allerdings konnte diese Abnahme bei der Oberflächenbestimmung nach Blaine nicht aufgezeigt werden.

Sofort nach der künstlichen Alterung der jeweiligen im Technikumskocher aridisierten Stuckgipse erfolgte die Kornzerfallsprüfung nach der Methode der Desintegration. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 24 zusammengefasst.

Die Abb. 81 veranschaulicht Veränderungen bei den Kornzusammensetzungen von

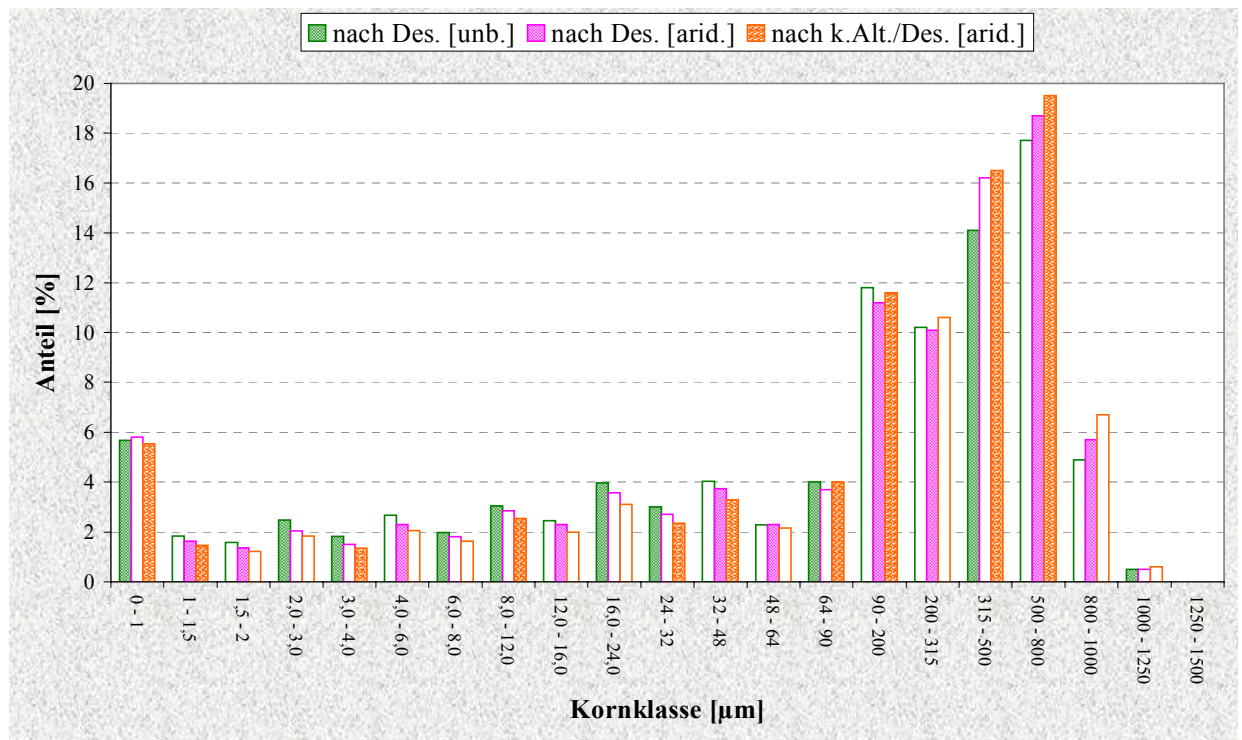
- „unbehandelten“,
- „aridisierten“ sowie
- „aridisierten und künstlich gealterten“

Stuckgipsen (auf der Basis des Naturgips 2) infolge Wasserkontakt. Die Ergebnisse der Körnungsanalyse (siehe Anlage E: Abb. E 11 – E 13) zeigen, dass sich die hygro-mechanische Stabilität der aridisierten Stuckgipse infolge der künstlichen Alterung teilweise verbessert hat: geringerer Anteil an feinen Kornklassen.

**Tabelle 24:** Charakterisierung der aridisierten und künstlich gealterten Stuckgipse nach kurzzeitigem Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung)

|                                                |                                 | Stuckgips aus       |                              |                              |                              |                              |
|------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                                |                                 | Naturgips 1         | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| <b>Nach Desintegrierung:</b>                   |                                 |                     |                              |                              |                              |                              |
| Gewichtsverlust<br>(gel. Stg. Menge)           | %                               | n.b.                | 8,9                          | 9,6                          | 8,9                          | 9,2                          |
| Körnung (aus Diagramm)                         |                                 |                     |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                       | %                               | n.b.                | 0,6                          | 0,0                          | 0,9                          | 0,6                          |
| >500 µm                                        | %                               | n.b.                | 26,8                         | 0,0                          | 22,1                         | 15,5                         |
| >200 µm                                        | %                               | n.b.                | 53,9                         | 0,0                          | 43,3                         | 28,6                         |
| >64 µm                                         | %                               | n.b.                | 69,5                         | 0,2                          | 55,4                         | 36,7                         |
| D 50-Wert                                      | µm                              | n.b.                | 241,0                        | 28,2                         | 112,5                        | 40,8                         |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                      | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>n.b.</b>         | <b>7,57 [5,24]</b>           | <b>9,52 [7,64]</b>           | <b>7,40 [5,16]</b>           | <b>8,07 [6,08]</b>           |
| <b>sp. Ober. nach Blaine<br/>bei Porosität</b> | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>n.b.</b><br>n.b. | <b>3.623 [3.576]</b><br>0,45 | <b>2.882 [2.304]</b><br>0,63 | <b>3.575 [3.006]</b><br>0,48 | <b>3.413 [2.071]</b><br>0,53 |
| Reindichte                                     | g/cm <sup>3</sup>               | n.b.                | 2,714 [2,701]                | 2,727 [2,734]                | 2,727 [2,669]                | 2,722 [2,576]                |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte (nach der künstlichen Alterung) vor der Kornzerfallprüfung angegeben



**Abb. 81:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Naturgips 2 nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung)

Grüne Säule

Pinkfarbene Säule

Rote Säule

unbehandelter Stuckgips

aridisierten Stuckgips

aridisierten und gealterten Stuckgips

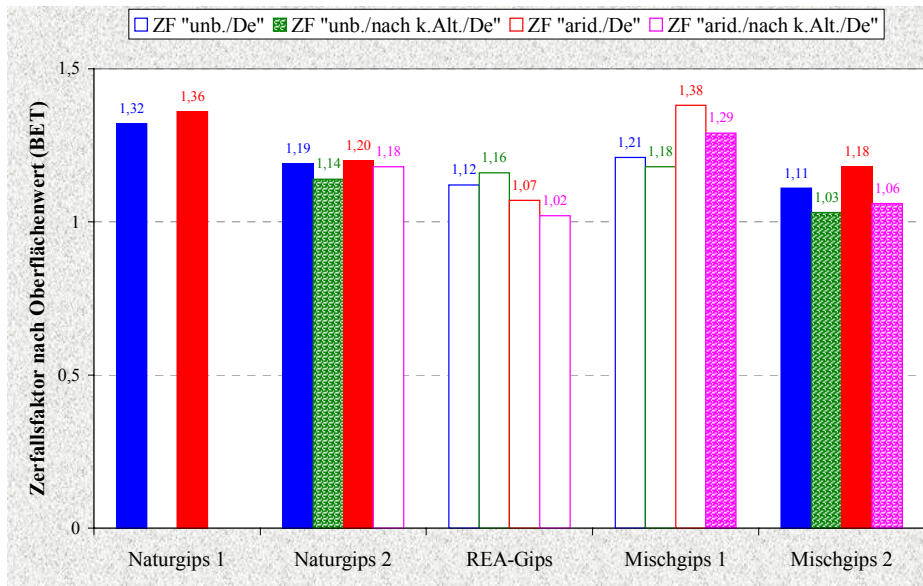
**Tabelle 25:** Zerfallsfaktoren und Zerfallsvermögen  
der aridisierten und künstlich gealterten Stuckgipse

|                                              |      | Stuckgips aus |             |             |             |             |
|----------------------------------------------|------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                              |      | Naturgips 1   | Naturgips 2 | REA-Gips    | Mischgips 1 | Mischgips 2 |
| <b>ZF</b> nach k.Alt.-De (BET)               | ---- | n.b.          | 1,18 [1,14] | 1,02 [1,16] | 1,29 [1,18] | 1,06 [1,03] |
| <b>ZF</b> nach k.Alt.-De (Blaine)            | ---- | n.b.          | 0,96 [1,11] | 1,25 [2,02] | 1,19 [1,42] | 1,45 [1,94] |
| <b>ZV</b> (nach k.Alt.-De)<br>nach D50-Werte | %    | n.b.          | 1 [17,2]    | 10,2 [65,1] | 16,9 [35,1] | 6,0 [30,1]  |

[ ] in Klammern sind die zugehörigen Werte der künstlich gealterten, aber nicht aridisierten Stuckgipse angegeben

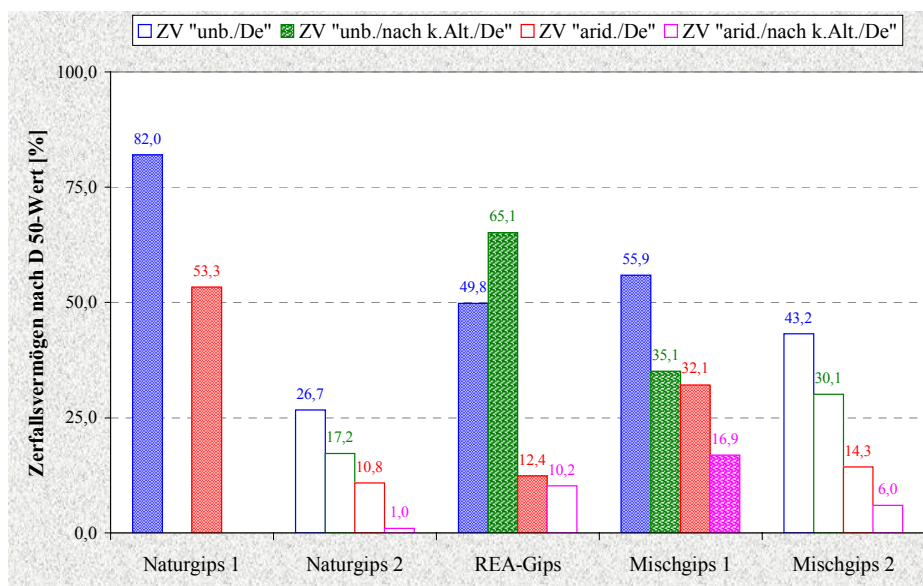
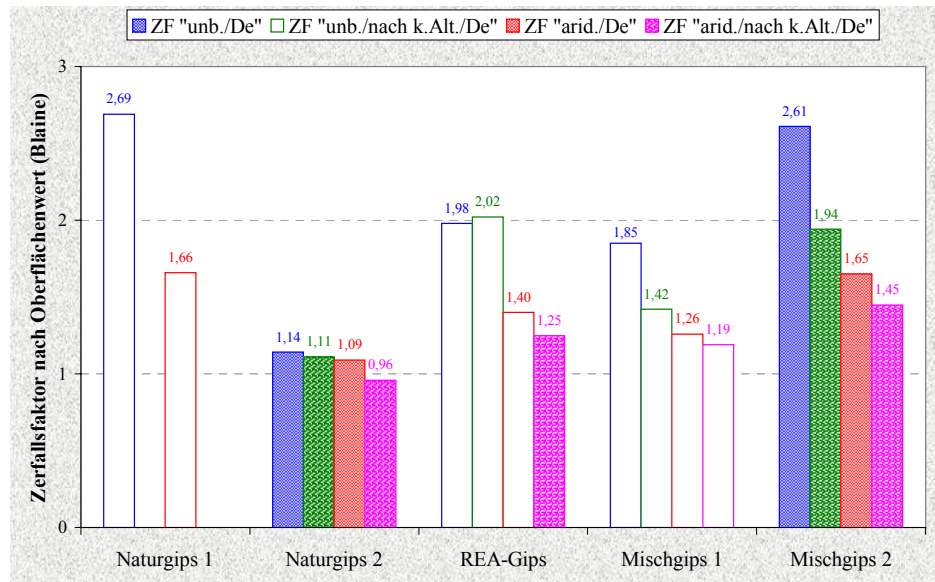
Die Oberflächenwerte nach BET und Blaine der aridisierten Stuckgipse nach der künstlichen Alterung und nach der Desintegrierung (siehe Tabelle 24) sowie die auf deren Basis berechneten Zerfallsfaktoren bzw. Zerfallsvermögen (Tabelle 25, Abb. 82 - 84) zeigen, daß es auch bei Stuckgipsen - die aridisiert und künstlich gealtert waren – zum Kornzerfall kommt. Allerdings ist dieser, wie insbesondere die auf die Blaine-Oberfläche bezogenen Werte zeigen, durch eine zusätzliche Aridisierung weiter vermindert. Analoge Erkenntnisse vermitteln die D 50 – Werte. Die Zerfallsfaktoren auf Basis der BET-Oberfläche der aridisierten Stuckgipse nach der Alterung liefern keine verwendbaren Aussagen.

Damit konnte wiederholt gezeigt werden, dass eine **sofortige** künstliche Alterung der erbrannten Stuckgipse auch in Kombination mit einer Aridisierung deren Kornstabilität befördert.



**Abb. 82:**  
Die Zerfallsfaktoren der Stuckgipse bei kurzzeitigem Wasserkontakt (Methode: Desintegration) nach der BET-Oberfläche (vor und nach der künstlichen Alterung)

**Abb. 83:**  
Die Zerfallsfaktoren der Stuckgipse bei kurzzeitigem Wasserkontakt (Methode: Desintegration) nach der Blaine-Oberfläche (vor und nach der künstlichen Alterung)



**Abb. 84:**  
Das Zerfallsvermögen der Stuckgipse bei kurzzeitigem Wasserkontakt (Methode: Desintegration) nach dem D 50-Wert (vor und nach der künstlichen Alterung)

Nicht aridisierter Stuckgips:  
aridisierter Stuckgips:

Original – blaue Säule und nach künstlicher Alterung – grüne Säule  
Original – rote Säule und nach künstlicher Alterung – pinkfarbene Säule.



### 6.6.2 Natürliche Alterung

Die Kornzerfallsprüfung (Methode: Desintegration) erfolgte gleich nach dem Ablauf der 7tägigen Lagerung der aridisierten Stuckgipse im Klimaraum. Die Ergebnisse der Desintegrationsprüfung der aridisierten Stuckgipse nach der Alterung sind in der Tabelle 26 dargestellt.

Bei kurzem Wasserkontakt der aridisierten und natürlich gealterten Stuckgipse wurde, trotz der Heilwirkung der Luftfeuchtigkeit auf die Kornstruktur, eine Zunahme der Oberflächenwerte nach BET und Blaine im Vergleich zu den jeweiligen Originalproben festgestellt.

**Tabelle 26:** Ergebnisse der Kornzerfallsprüfung (Methode: Desintegration) der aridisierten und natürlich gealterten Stuckgipse

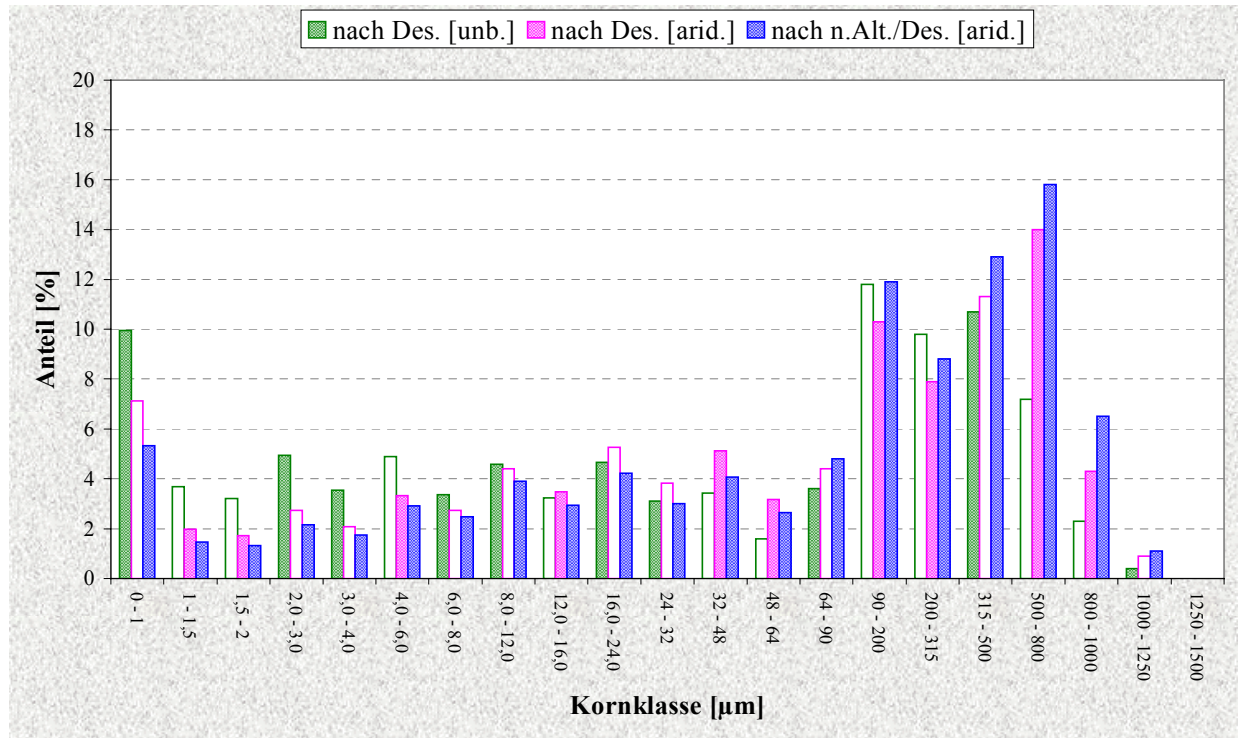
|                                               |                                 | Stuckgips aus                |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1                  | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| <b>Nach Desintegration:</b>                   |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| Gewichtsverlust<br>(gel. Stg. Menge)          | %                               | 9,7                          | 9,4                          | 10,2                         | 9,3                          | 9,3                          |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                                 |                              |                              |                              |                              |                              |
| >1000 µm                                      | %                               | 1,1                          | 0,7                          | 0,0                          | 1,0                          | 0,6                          |
| >500 µm                                       | %                               | 23,4                         | 27,6                         | 0,0                          | 22,9                         | 15,6                         |
| >200 µm                                       | %                               | 45,1                         | 55,6                         | 0,0                          | 44,1                         | 28,9                         |
| >64 µm                                        | %                               | 61,8                         | 70,5                         | 0,2                          | 56,1                         | 37,0                         |
| <b>D 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>                       | <b>142,7</b>                 | <b>257,8</b>                 | <b>30,2</b>                  | <b>121,7</b>                 | <b>40,8</b>                  |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>6,07</b> [4,12]           | <b>5,82</b> [3,72]           | <b>6,02</b> [4,75]           | <b>6,29</b> [4,24]           | <b>6,27</b> [4,43]           |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>5.141</b> [4.353]<br>0,45 | <b>3.277</b> [3.663]<br>0,45 | <b>2.551</b> [2.355]<br>0,63 | <b>3.371</b> [3.002]<br>0,48 | <b>3.110</b> [2.399]<br>0,53 |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | 2,694 [2,683]                | 2,713 [2,709]                | 2,724 [2,741]                | 2,730 [2,712]                | 2,726 [2,704]                |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte (nach der natürlichen Alterung) vor der Kornzerfallsprüfung angegeben

In der Abb. 85 sowie in Anlage E Abb. E 14 – E 17 sind die Kornzusammensetzungen der „unbehandelten“ und „aridisierten“ sowie „aridisierten und natürlich gealterten“ Stuckgipse nach der Kornzerfallsprüfung beschrieben. Unter dem Einfluss des Aridisierungsmittels bzw. bei längerer Einwirkung der Luftfeuchtigkeit erhöht sich die Kornstabilität der aridisierten Stuckgipse stärker als bei den Vergleichsproben.

Die in Abb. 85 beispielhaft gegenübergestellten Kornzusammensetzungen (nach kurzzeitigem Wasserkontakt) der verschiedenen Varianten des Stuckgipses aus Naturgips 1 weisen darauf hin, dass der Kornzerfall von Stuckgipsen durch Aridisierung und nachfolgende natürliche Alterung drastisch reduziert werden kann.

Eine deutlich verbesserte Kornstabilität wurde auch für den natürlichen gealterten aridisierten Stuckgips auf Basis des REA-Gipses nachgewiesen (Anlage E: Abb. E 15).



**Abb. 85:** Kornzusammensetzung der Stuckgipse aus dem Naturgips 1 nach Wasserkontakt (Methode: Desintegration)

Grüne Säule

Pinkfarbene Säule

Blaue Säule

unbehandelter Stuckgips (Vergleichsprobe)

aridisierten Stuckgips

aridisierten und natürlich gealterten Stuckgips

Bei der Betrachtung der BET-Oberflächen der untersuchenden Stuckgipse in der Abb. 86 lässt sich feststellen, dass die Stuckgipse unter dem Einfluss der Alterung und Aridisierung selbst nach kurzzeitigem Wasserkontakt einen vergleichsweise niedrigeren BET-Oberflächenwert aufweisen. Es ist hervorzuheben, dass die BET-Oberflächen der aridisierten und natürlich gealterten Stuckgipse (mit Ausnahme von Mischgips 1) im Ergebnis der Kornzerfallsuntersuchungen unter den Wert des Original-Stuckgipses absinken. Dies ist bei den Oberflächenwerten nach Blaine, mit Ausnahme des Stuckgipses aus dem Mischgips 2, nicht zu erkennen (Abb. 87). Aus den Ergebnissen der D 50-Werte (Abb. 88) geht hervor, dass durch natürliche

Alterung eine hohe Kornstabilität erreicht wird. Die D 50-Werte nähern sich wieder denen der Vergleichsproben an. Der aridisierte und natürlich gealterte Stuckgips aus dem Naturgips 2 weist nach dem Wasserkontakt sogar einen höheren D 50-Wert (257,8  $\mu\text{m}$ ) als der Original-Stuckgips (238,9  $\mu\text{m}$ ) auf. Dies ist sicherlich auf Agglomeration bzw. auf Heilungseffekte nach der natürlichen Alterung zurückzuführen.

Die nach den BET- und Blaine-Oberflächenwerten berechneten Zerfallsfaktoren und das Zerfallsvermögen nach dem D 50-Wert der jeweiligen Stuckgipse nach der Alterung sind der Tabelle 27 zu entnehmen.

**Tabelle 27:** Zerfallsfaktoren und Zerfallsvermögen  
der aridisierten und natürlich gealterten Stuckgipse

|                                              |      | Stuckgips aus |             |             |             |             |
|----------------------------------------------|------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                              |      | Naturgips 1   | Naturgips 2 | REA-Gips    | Mischgips 1 | Mischgips 2 |
| <b>ZF</b> nach n.Alt.-De (BET)               | ---- | 0,99 [0,91]   | 0,91 [0,80] | 0,64 [0,59] | 1,10 [0,77] | 0,82 [0,65] |
| <b>ZF</b> nach n.Alt.-De (Blaine)            | ---- | 1,17 [1,20]   | 0,87 [0,89] | 1,11 [1,27] | 1,13 [1,07] | 1,32 [1,44] |
| <b>ZV</b> (nach n.Alt.-De)<br>nach D50-Werte | %    | 18,6 [26,6]   | 7,9 [7,2]   | 3,8 [5,1]   | 10,1 [10,6] | 6,0 [10,9]  |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der unaridisierten und natürlich gealterten Stuckgipse angegeben

-----  
\* \* \*) Bedeutung der Farbenunterschiede der nachfolgenden Abbildungen

unbehandelter Stuckgips:

Original – *blaue Säule*

nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung) – *grüne Säule*

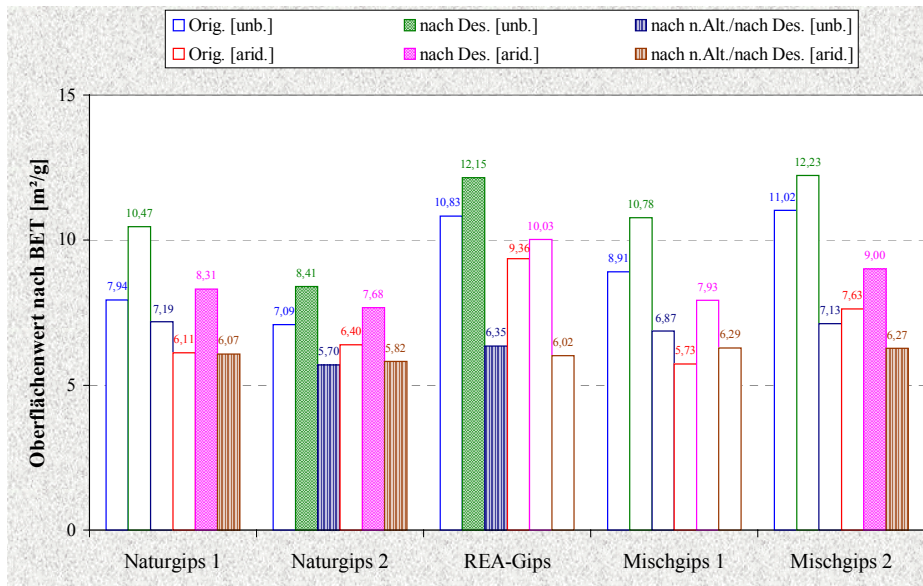
nach natürlicher Alterung und nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung) – *dunkelblaue Säule*.

aridisierte Stuckgips:

Original – *rote Säule*

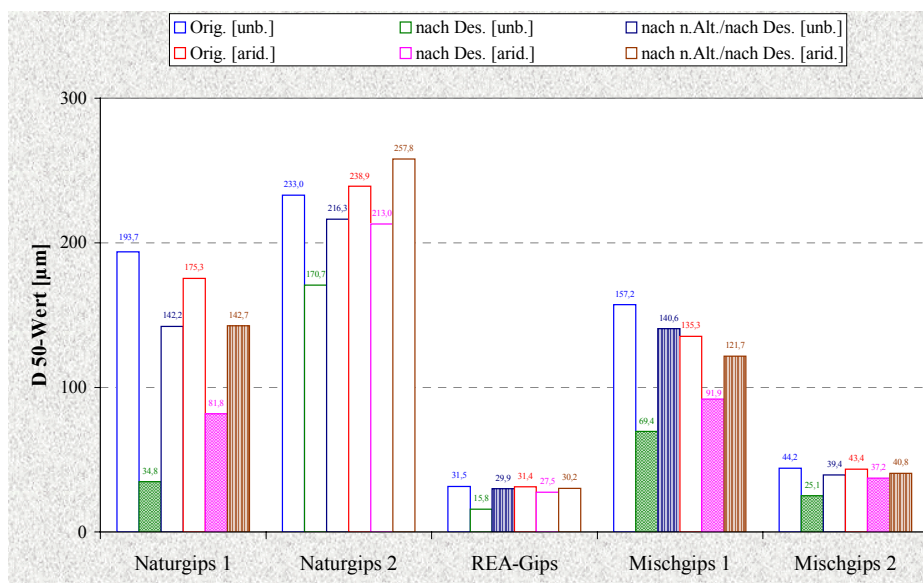
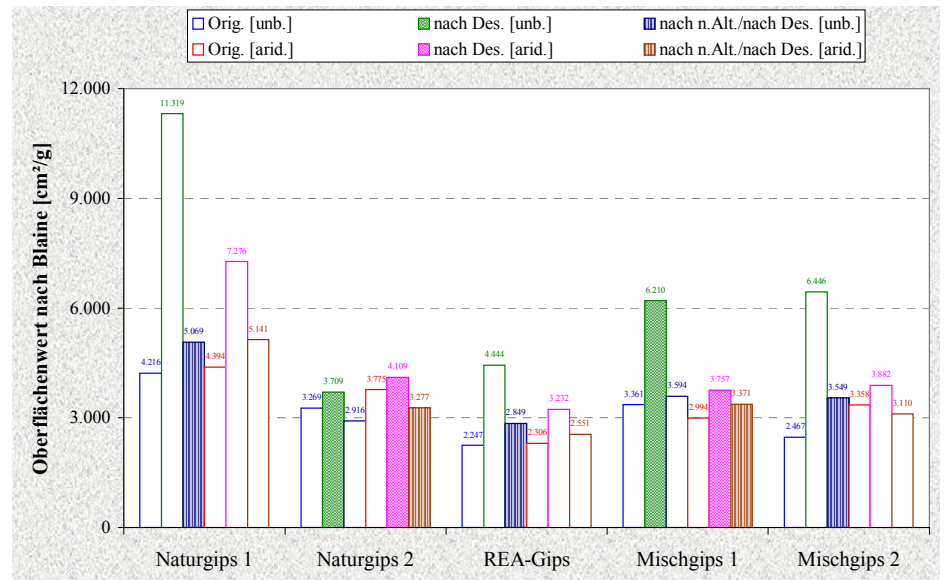
nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung) – *pinkfarbene Säule*

nach natürlicher Alterung und nach Wasserkontakt (Methode: Desintegrierung) – *braune Säule*.



**Abb. 86:**  
Änderung der BET-Oberflächen der Stuckgipse bei natürlicher Alterung

**Abb. 87:**  
Änderung der Blaine-Oberflächen der Stuckgipse bei natürlicher Alterung



**Abb. 88:**  
Änderung der D 50-Werte der Stuckgipse bei natürlicher Alterung

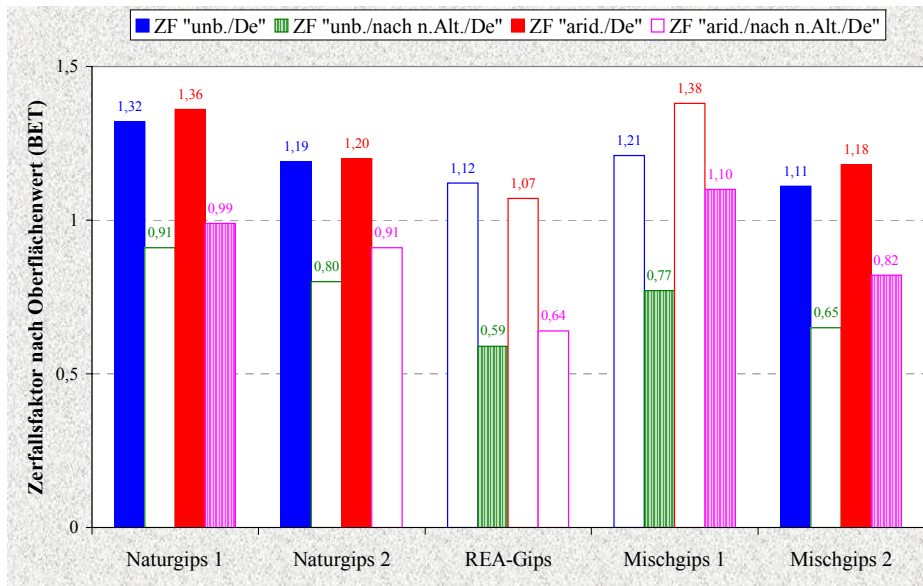
\*\*\* )

Auf Basis dieser Kennwerte lässt sich feststellen, dass die Aridisierung ein geeignetes Verfahren zur weiteren Verringerung des Kornzerfalls von gealterten Stuckgipsen ist. Allerdings ist die weitere Verbesserung der hygro-mechanischen Stabilität des jeweiligen Gipsbinders (in Bezug auf die Auswirkungen einer natürlichen Alterung) vergleichsweise gering.

Betrachtet man die in den Tabellen 28, 29 und 30 zusammengefassten Änderungen der BET- und Blaine-Oberfläche sowie des D 50-Wertes (aus der Körnungsanalyse) der untersuchten Stuckgipse, so stellt man folgendes fest:

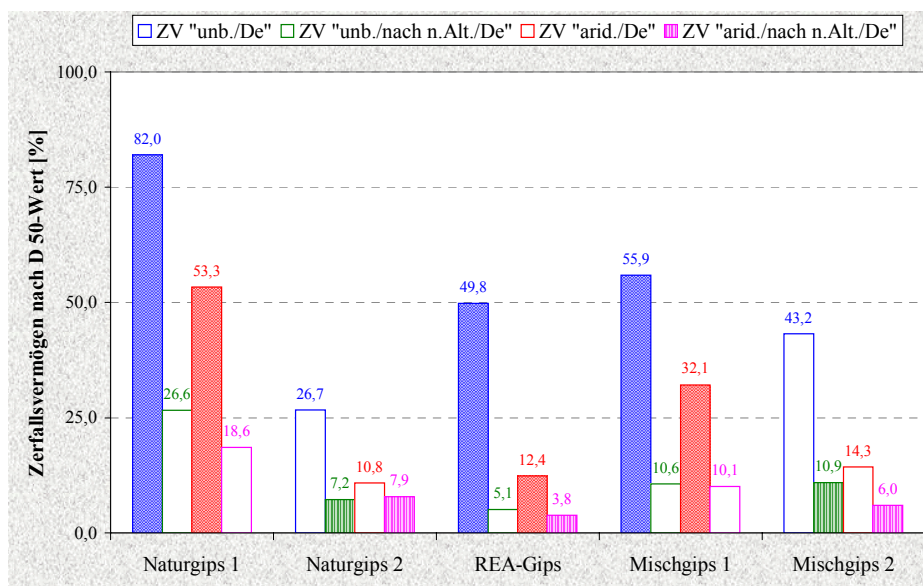
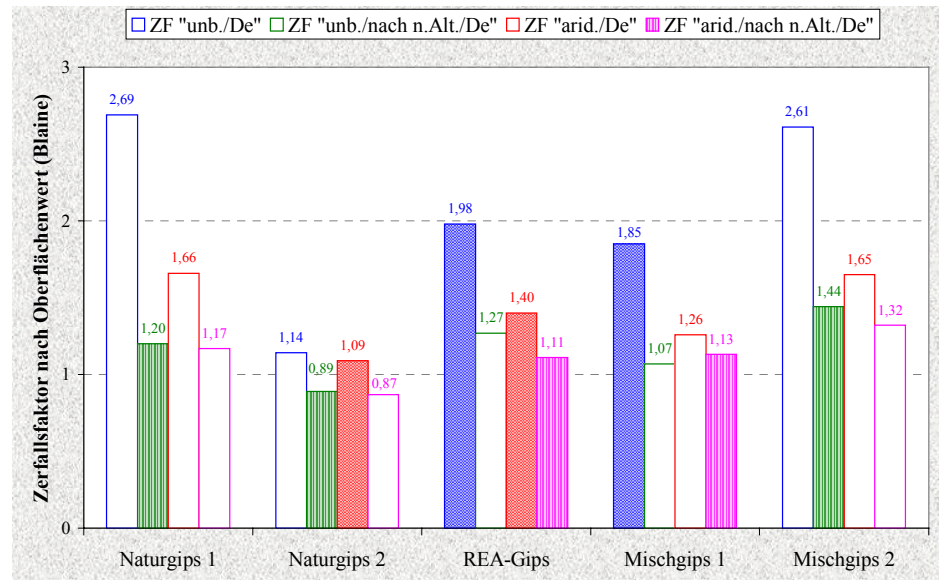
- Mittels der BET-Oberfläche können Veränderungen der spezifischen Oberfläche und damit des Alterungsverhaltens von Stuckgipsen gut beschrieben werden;
- Veränderung der BET-Oberfläche geben wenig Aufschluß über die Kornstabilität der einzelnen Stuckgipse;
- Die Oberflächenwerte nach Blaine sind zur Charakterisierung des Ausmaßes des Kornzerfalles besonders gut geeignet;
- Die aus der Körnungsanalyse erhaltenen D 50-Werte der Stuckgipse korrelieren gut mit den Oberflächenwerten nach Blaine und daher können ebenfalls zur Beschreibung des Kornzerfalls genutzt werden.

Die in den Tabellen 31, 32 und 33 zusammengefassten Ergebnisse der Untersuchungen (Zerfallsfaktoren und Zerfallsvermögen) ergeben ähnliche Aussage.



**Abb. 89:**  
Änderung der Zerfallsfaktoren der Stuckgipse aus BET-Oberfläche bei natürlicher Alterung

**Abb. 90:**  
Änderung der Zerfallsfaktoren der Stuckgipse aus Blaine-Oberfläche bei natürlicher Alterung



**Abb. 91:**  
Änderung des Zerfallsvermögens der Stuckgipse aus D 50-Wert bei natürlicher Alterung

Nicht aridisierter Stuckgips:  
aridisierter Stuckgips:

Original – blaue Säule und nach natürlicher Alterung – grüne Säule  
Original – rote Säule und nach natürlicher Alterung – pinkfarbene Säule.

**Tabelle 28:** Die spezifische Oberfläche nach BET der Stuckgipse

| <b><u>Stuck aus</u></b> | Oberflächenwert [m <sup>2</sup> /g] |                     |             |                                      |             |                                      |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------|
|                         | Original                            | nach Desintegration | nach k.Alt  | nach k.Alt. /<br>nach Desintegration | nach n.Alt. | nach n.Alt. /<br>nach Desintegration |
| <b>Naturgips 1</b>      | 6,11 [7,94]                         | 8,31 [10,47]        | n.b. [n.b.] | n.b. [n.b.]                          | 4,12 [4,80] | 6,07 [7,19]                          |
| <b>Naturgips 2</b>      | 6,40 [7,09]                         | 7,68 [8,41]         | 5,24 [6,16] | 7,57 [8,14]                          | 3,72 [4,41] | 5,82 [5,70]                          |
| <b>REA-Gips</b>         | 9,36 [10,83]                        | 10,03 [12,15]       | 7,64 [9,92] | 9,52 [12,59]                         | 4,75 [4,54] | 6,02 [6,35]                          |
| <b>Mischgips 1</b>      | 5,73 [8,91]                         | 7,93 [10,78]        | 5,16 [8,00] | 7,40 [10,53]                         | 4,24 [5,24] | 6,29 [6,87]                          |
| <b>Mischgips 2</b>      | 7,63 [11,02]                        | 9,00 [12,23]        | 6,08 [9,38] | 8,07 [11,34]                         | 4,43 [5,89] | 6,27 [7,13]                          |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der unaridisierten Stuckgipse angegeben

**Tabelle 29:** Die spezifische Oberfläche nach Blaine der Stuckgipse

| <b><u>Stuck aus</u></b> | Oberflächenwert [cm <sup>2</sup> /g] |                     |               |                                      |               |                                      |
|-------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|
|                         | Original                             | nach Desintegration | nach k.Alt    | nach k.Alt. /<br>nach Desintegration | nach n.Alt.   | nach n.Alt. /<br>nach Desintegration |
| <b>Naturgips 1</b>      | 4.394 [4.216]                        | 7.276 [11.319]      | n.b. [n.b.]   | n.b. [n.b.]                          | 4.353 [3.787] | 5.141 [5.069]                        |
| <b>Naturgips 2</b>      | 3.775 [3.269]                        | 4.109 [3.709]       | 3.576 [3.273] | 3.623 [3.614]                        | 3.663 [3.244] | 3.277 [2.916]                        |
| <b>REA-Gips</b>         | 2.306 [2.247]                        | 3.232 [4.444]       | 2.304 [2.247] | 2.882 [4.539]                        | 2.355 [2.233] | 2.551 [2.849]                        |
| <b>Mischgips 1</b>      | 2.994 [3.361]                        | 3.757 [6.210]       | 3.006 [3.160] | 3.575 [4.754]                        | 3.002 [3.335] | 3.371 [3.594]                        |
| <b>Mischgips 2</b>      | 2.358 [2.467]                        | 3.882 [6.446]       | 2.071 [2.469] | 3.413 [4.786]                        | 2.399 [2.456] | 3.110 [3.549]                        |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der unaridisierten Stuckgipse angegeben

**Tabelle 30:** Die D 50-Werte der Stuckgipse aus der Körnungsanalyse

| <b><u>Stuck aus</u></b> | D 50-Wert [µm] |                     |              |                                      |              |                                      |
|-------------------------|----------------|---------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|
|                         | Original       | nach Desintegration | nach k.Alt   | nach k.Alt. /<br>nach Desintegration | nach n.Alt.  | nach n.Alt. /<br>nach Desintegration |
| <b>Naturgips 1</b>      | 175,3 [193,7]  | 81,8 [34,8]         | n.b. [n.b.]  | n.b. [n.b.]                          | n.b. [191,3] | 142,7 [142,2]                        |
| <b>Naturgips 2</b>      | 238,9 [233,0]  | 213,0 [170,7]       | n.b. [253,5] | 241,0 [192,9]                        | n.b. [261,0] | 257,8 [216,3]                        |
| <b>REA-Gips</b>         | 31,4 [31,5]    | 27,5 [15,8]         | n.b. [32,1]  | 28,2 [11,0]                          | n.b. [31,7]  | 30,2 [29,9]                          |
| <b>Mischgips 1</b>      | 135,3 [157,2]  | 91,9 [69,4]         | n.b. [227,6] | 112,5 [102,0]                        | n.b. [161,3] | 121,7 [140,6]                        |
| <b>Mischgips 2</b>      | 43,4 [44,2]    | 37,2 [25,1]         | n.b. [44,1]  | 40,8 [30,9]                          | n.b. [43,9]  | 40,8 [39,4]                          |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der unaridisierten Stuckgipse angegeben

**Tabelle 31:** Zerfallsfaktoren aus BET-Oberfläche der Stuckgipse

| <b><u>Stuck aus</u></b> | <b>Zerfallsfaktor</b> |                                      |                                      |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                         | nach Desintegration   | nach k.Alt. /<br>nach Desintegration | nach n.Alt. /<br>nach Desintegration |
| <b>Naturgips 1</b>      | 1,36 [1,32]           | n.b. [n.b.]                          | 0,99 [0,91]                          |
| <b>Naturgips 2</b>      | 1,20 [1,19]           | 1,18 [1,14]                          | 0,91 [0,80]                          |
| <b>REA-Gips</b>         | 1,07 [1,12]           | 1,02 [1,16]                          | 0,64 [0,59]                          |
| <b>Mischgips 1</b>      | 1,38 [1,21]           | 1,29 [1,18]                          | 1,10 [0,77]                          |
| <b>Mischgips 2</b>      | 1,18 [1,11]           | 1,06 [1,03]                          | 0,82 [0,65]                          |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der unaridisierten Stuckgipse angegeben

**Tabelle 32:** Zerfallsfaktoren aus Blaine-Oberfläche der Stuckgipse

| <b><u>Stuck aus</u></b> | <b>Zerfallsfaktor</b> |                                      |                                      |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                         | nach Desintegration   | nach k.Alt. /<br>nach Desintegration | nach n.Alt. /<br>nach Desintegration |
| <b>Naturgips 1</b>      | 1,66 [2,69]           | n.b. [n.b.]                          | 1,17 [1,20]                          |
| <b>Naturgips 2</b>      | 1,09 [1,14]           | 0,96 [1,11]                          | 0,87 [0,89]                          |
| <b>REA-Gips</b>         | 1,40 [1,98]           | 1,25 [2,02]                          | 1,11 [1,27]                          |
| <b>Mischgips 1</b>      | 1,26 [1,85]           | 1,19 [1,42]                          | 1,13 [1,07]                          |
| <b>Mischgips 2</b>      | 1,65 [2,61]           | 1,45 [1,94]                          | 1,32 [1,44]                          |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der unaridisierten Stuckgipse angegeben

**Tabelle 33:** Zerfallsvermögen aus D 50-Wert der Stuckgipse (aus der Körnungsanalyse)

| <b><u>Stuck aus</u></b> | <b>Zerfallsvermögen</b> |                                      |                                      |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                         | nach Desintegration     | nach k.Alt. /<br>nach Desintegration | nach n.Alt. /<br>nach Desintegration |
| <b>Naturgips 1</b>      | 53,3 [82,0]             | n.b. [n.b.]                          | 18,6 [26,6]                          |
| <b>Naturgips 2</b>      | 10,8 [26,7]             | 1 [17,2]                             | 7,9 [7,2]                            |
| <b>REA-Gips</b>         | 12,4 [49,8]             | 10,2 [65,1]                          | 3,8 [5,1]                            |
| <b>Mischgips 1</b>      | 32,1 [55,9]             | 16,9 [35,1]                          | 10,1 [10,6]                          |
| <b>Mischgips 2</b>      | 14,3 [43,2]             | 6,0 [30,1]                           | 6,0 [10,9]                           |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte der unaridisierten Stuckgipse angegeben



### 6.6.3 Vergleich künstliche und natürliche Alterung

Dem vorhergehenden Kapitel (6.6.1 und 6.6.2) ist zu entnehmen, daß die ‘künstliche’ Alterung den Kornzerfall der Stuckgipse reduziert, die ‘natürliche’ Alterung in dieser Beziehung aber noch effektiver ist.

Um diesen ‘natürlichen’ Alterungseffekt zu quantifizieren, wurden die aridisierte Stuckgipse nach der Abkühlung (24 h nach der Calcinierung) unter den zuvor beschriebenen Bedingungen (bei 20 °C und 65 % rel. Feuchte) in einem Klimaraum über 7 d offen gelagert.

Die Kenngrößen der aridisierten Stuckgipse nach der natürlichen Alterung sind in der Tabelle 34 oder zusammengefasst.

Die aridisierte Stuckgipse aus dem Naturgips 1 und aus dem REA-Gips weisen mit 1,31 % bzw. 1,65 % höhere Gewichtszunahme nach der natürlichen Alterung auf. Es wurde eine vergleichbare Gewichtszunahme bei den jeweiligen unbehandelten Stuckgipsen nach der natürlichen Alterung festgestellt. Außerdem hat man bei diesen beiden unbehandelten Stuckgipsen nach der ersten Desintegrationsprüfung (nach der Calcinierung) einen vergleichsweise starken Kornzerfall bestimmt.

**Tabelle 34:** Kenngrößen der aridisierten Stuckgipse nach der natürlichen Alterung

|                                               | Einheit                         | Stuckgips aus                |                              |                              |                              |                              |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1                  | Naturgips 2                  | REA-Gips                     | Mischgips 1                  | Mischgips 2                  |
| <u>Gipstemperatur:</u><br>vor der Alterung    | °C                              | 21,5                         | 20,3                         | 21,1                         | 20,5                         | 21,3                         |
| nach der Alterung                             | °C                              | 20,6                         | 20,7                         | 21,0                         | 20,3                         | 20,3                         |
| Gewichtszunahme                               | %                               | 1,31                         | 0,86                         | 1,65                         | 1,06                         | 1,05                         |
| Einstreumenge                                 | g                               | 221 [205]                    | 278 [236]                    | 176 [162]                    | 266 [244]                    | 229 [211]                    |
| WG                                            | ----                            | 0,45                         | 0,36                         | 0,57                         | 0,38                         | 0,44                         |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>4,12</b> [6,11]           | <b>3,72</b> [6,40]           | <b>4,75</b> [9,36]           | <b>4,24</b> [5,73]           | <b>4,43</b> [7,63]           |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>4.353</b> [4.394]<br>0,42 | <b>3.663</b> [3.775]<br>0,42 | <b>2.355</b> [2.306]<br>0,60 | <b>3.002</b> [2.994]<br>0,44 | <b>2.399</b> [2.358]<br>0,50 |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | 2,683 [2,683]                | 2,709 [2,711]                | 2,741 [2,730]                | 2,712 [2,678]                | 2,704 [2,675]                |

[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der natürlichen Alterung angegeben

Ein Vergleich (Abb. 92 und 93) der natürlich und künstlich gealterten Stuckgipse (aridisiert und nicht aridisiert) zeigt die Vorteile einer natürlichen Alterung. Durch längere Einwirkung von Luftfeuchtigkeit vermindert sich die BET-Oberfläche der Stuckgipse im Vergleich zur künstlichen Alterung deutlicher. Dadurch verringert sich auch der Wasserbedarf der natürlichen gealterten Stuckgipse.

Die Körnung der aridisierten Stuckgipse aus den beiden Naturgipsen vergrößert sich infolge der Alterung (Agglomeration der Partikeln).

Auch bei diesen Versuchen ist (in Analogie zu den unbehandelten Stuckgipse nach der natürlichen Alterung) eine starke Verringerung der BET-Oberfläche der aridisierten Stuckgipse durch die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zu verzeichnen (siehe Abb. 93). Diese Abnahme der BET-Oberfläche ist allerdings vergleichsweise größer als bei den unbehandelten Stuckgipsen nach der natürlichen Alterung. Die Blaine-Oberfläche der aridiserten Stuckgipse ändert sich hingegen deutlich weniger bzw. kaum.

-----  
 \* \* \* \* ) Bedeutung der Farbenunterschiede der nachfolgenden Abbildungen

*unbehandelter Stuckgips:*

*Original – blaue Säule*

*nach künstlicher Alterung – grüne Säule*

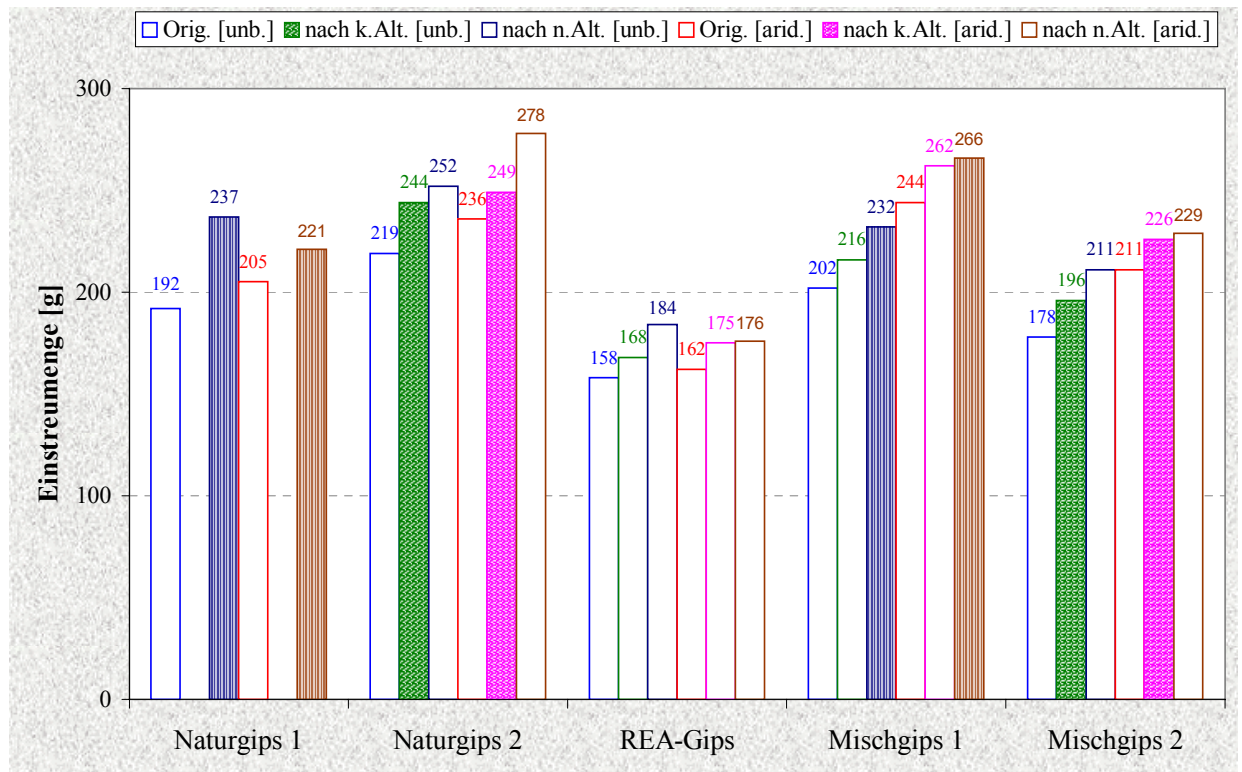
*nach natürlicher Alterung – dunkelblaue Säule.*

*aridisierte Stuckgips:*

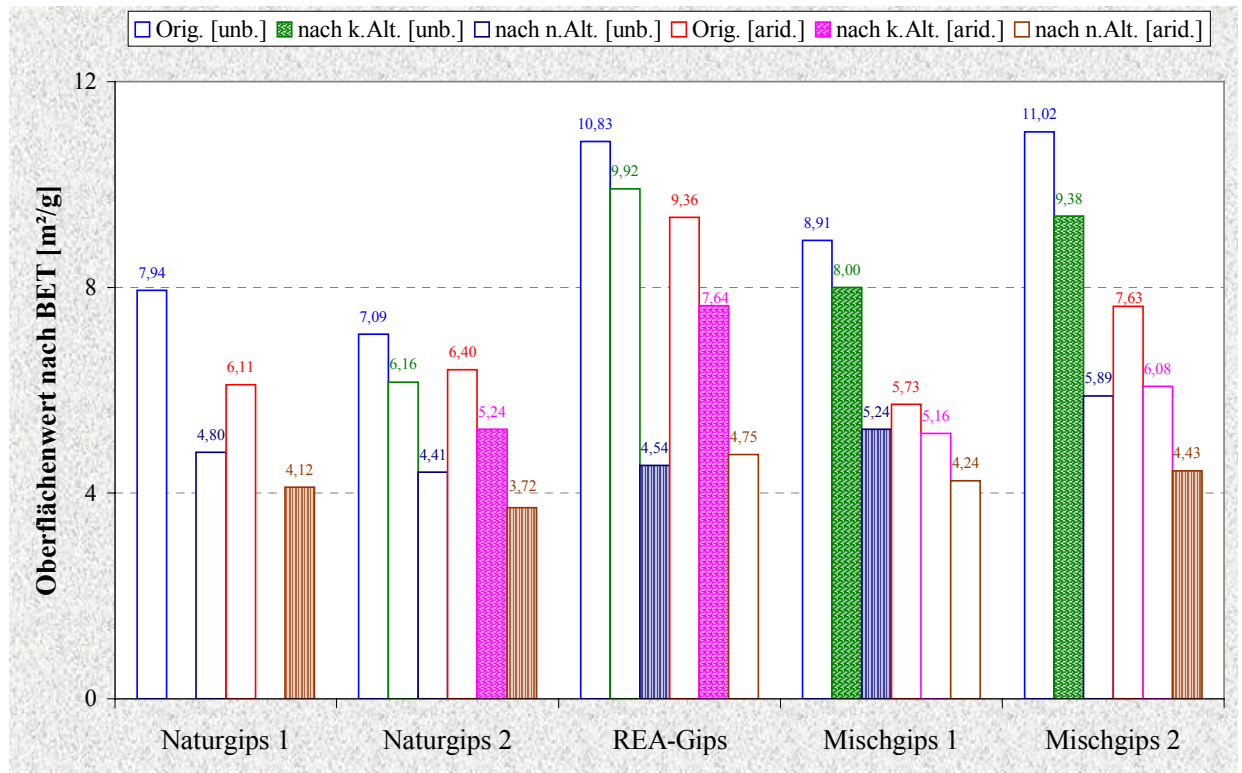
*Original – rote Säule*

*nach künstlicher Alterung – pinkfarbene Säule*

*nach natürlicher Alterung – braune Säule.*



**Abb. 92:** Die Veränderung der Einstreuenge der Stuckgipse nach der Alterung (künstliche und natürliche Alterung)



**Abb. 93:** Die Veränderung der spezifischen Oberfläche nach BET der Stuckgipse nach der Alterung (künstliche und natürliche Alterung)

\*\*\*\*)

#### **6.6.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen**

Bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten keine signifikanten Unterschiede nicht aridisierten und aridisierten Gipsbindern (nach Alterung) festgestellt werden. Deshalb soll an dieser Stelle auf die Wiedergabe von REM-Bildern verzichtet werden.

Die REM-Aufnahmen der aridisierten Stuckgipse weisen darauf hin, dass eine verstärkte Agglomeration (eine Ausnahme bilden auch hier die Stuckgipse auf Basis von REA-Gips) stattfindet. In Analogie zu den nicht aridisierten, gealterten Stuckgipsen kommt es dabei zu einem Zusammenhaften von Partikeln kleinerer und mittlerer Größen untereinander sowie zu deren Agglomeration an der Oberfläche von Grobkorn.

Weitere REM-Aufnahmen zeigen, dass eine Agglomeratbildung auch nach der Kornzerfallprüfung festzustellen ist.

### **6.7 Einfluss der $\text{CaCl}_2$ -Menge auf die Kornstabilität von Stuckgips**

Im Rahmen dieser Versuche galt es herauszufinden, welche Auswirkungen die Erhöhung des Calciumchlorids auf den Herstellungsprozess und auf die Eigenschaften des Endproduktes 'Stuckgips' haben. Als Basisgips für die Kocherversuche wurde der Naturgips verwendet. Es wurden vier Stuckgipse aus dem Naturgips 1 mit unterschiedlicher Calciumchloridmenge (Naturgips 1.1 - unbehandelt, Naturgips 1.2 - mit 0,1 Gew. %  $\text{CaCl}_2$  und Naturgips 1.3 - mit 0,2 Gew. %  $\text{CaCl}_2$  sowie Naturgips 1.4 - mit 0,4 Gew. %  $\text{CaCl}_2$ ) nach dem zuvor im Kapitel 5.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Behandlung des Dihydrates vor den Kocherversuchen mit Calciumchloridlösung erfolgte nach dem oben beschriebenen Verfahren zur Aridisierung.

#### **Charakterisierung der verwendeten Dihydrate**

Die Kenngrößen der für den Kocherversuchen verwendeten Dihydrate sind in der Tabelle 45 zusammengefasst. Beim Vergleich dieser Kennwerte ist folgendes hervorzuheben:

- wie erwartet, blieb der Kristallwassergehalt nach der Behandlung des Dihydrates mit unterschiedlicher Menge an Calciumchlorid unverändert;

- die freie Feuchte in der Gipsprobe nimmt mit steigender Menge der Calciumchlorid zu;
- die Körnung der Dihydrate verändert sich nur geringfügig (Ursache hierfür ist wahrscheinlich ein unterschiedlicher Grad an mechanischer Zerstörung im Eyrichmischer während der Behandlung des Dihydrates mit der Calciumchloridlösung);
- die Erhöhung der Zugabekonzentration an Calciumchlorid führt zu einer geringfügigen Verminderung der Dichte des Dihydrates;
- die Oberflächenwerte nach BET und Blaine zeigen bei Zugabe von Calciumchlorid eine abnehmende Tendenz. Bei 0,2 und 0,4 Gew.% Calciumchlorid haben die Dihydrate nach der Behandlung vergleichbare, sehr niedrige Oberflächenwerte nach BET und Blaine;
- in den Dihydraten ist die zur Aridisierung zugegebene Calciumchloridmenge nachzuweisen.

**Tabelle 35:** Kenngrößen der verwendeten Dihydrate

| Probenbezeichnung                          | Einheit                 | Naturgips 1.1<br>ohne<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.2<br>mit 0,1 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.3<br>mit 0,2 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.4<br>mit 0,4 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> |
|--------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| freie Feuchte                              | %                       | 0,1                                        | 0,3                                                  | 0,4                                                  | 0,8                                                  |
| Kristallwassergehalt                       |                         | 17,9                                       | 17,9                                                 | 17,9                                                 | 17,9                                                 |
| Reinheitsgrad                              | %                       | 85,5                                       | 85,5                                                 | 85,5                                                 | 85,5                                                 |
| Halbhydratgehalt <sup>1)</sup>             | %                       | 0,0                                        | 0,0                                                  | 0,0                                                  | 0,0                                                  |
| <b>Körnung</b>                             |                         |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| >1000 µm                                   | %                       | 1,4                                        | 0,9                                                  | 1,2                                                  | 1,6                                                  |
| >500 µm                                    | %                       | 25,9                                       | 24,7                                                 | 25,1                                                 | 25,5                                                 |
| >200 µm                                    | %                       | 49,2                                       | 47,3                                                 | 48,0                                                 | 48,8                                                 |
| >64 µm                                     | %                       | 66,0                                       | 64,9                                                 | 67,0                                                 | 68,1                                                 |
| <b>d<sub>50</sub>-Wert</b>                 | <b>µm</b>               | <b>189,8</b>                               | <b>167,0</b>                                         | <b>173,7</b>                                         | <b>184,8</b>                                         |
| Schüttgewicht:                             |                         |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| - lose                                     | g/l                     | 1314                                       | n.b.                                                 | n.b.                                                 | n.b.                                                 |
| - gestampft                                | g/l                     | 1695                                       | n.b.                                                 | n.b.                                                 | n.b.                                                 |
| Reindichte                                 | g/cm <sup>3</sup>       | 2,369                                      | 2,362                                                | 2,358                                                | 2,351                                                |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                  | <b>m<sup>2</sup>/g</b>  | <b>2,05</b>                                | <b>1,36</b>                                          | <b>0,94</b>                                          | <b>0,94</b>                                          |
| sp. Ober. nach Blaine                      | cm <sup>2</sup> /g      | 1.670                                      | 1.641                                                | 1.398                                                | 1.380                                                |
| Chlorid-Gehalt                             | ppm <sup>2)</sup>       | 62                                         | 683                                                  | 1.328                                                | 2.684                                                |
| <b>Berechneter CaCl<sub>2</sub>-Gehalt</b> | <b>ppm<sup>2)</sup></b> | <b>97</b>                                  | <b>1.069</b>                                         | <b>2.079</b>                                         | <b>4.201</b>                                         |

<sup>1)</sup> Halbhydrat durch Analcinierung während des Trocknungsvorgangs

<sup>2)</sup> ppm=mg/kg

## Beschreibung der Herstellungsbedingungen

Die oben charakterisierten Dihydrate wurden nach dem im Kapitel 5.1 beschriebenen Regime gebrannt. Sämtliche Kennwerte der Kocherversuchen gehen aus der Tabelle 36 hervor.

**Tabelle 36:** Kennwerte der Kocherversuche bei unterschiedlicher Aridisierungsmittelmenge

| Probenbezeichnung               | Einheit    | Naturgips 1.1<br>ohne<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.2<br>mit 0,1 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.3<br>mit 0,2 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.4<br>mit 0,4 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> |
|---------------------------------|------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <u>Rohgips:</u>                 |            |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| Schüttgewicht                   | g/l        | 1.314                                      | n.b.                                                 | n.b.                                                 | n.b.                                                 |
| Kristallwasser                  | %          | 17,9                                       | 17,9                                                 | 17,9                                                 | 17,9                                                 |
| Reinheit (bezogen auf Dihydrat) | %          | 85,5                                       | 85,5                                                 | 85,5                                                 | 85,5                                                 |
| Aridisierungsmenge              | Cew. %     | 0,0                                        | 0,1                                                  | 0,2                                                  | 0,4                                                  |
| <b>Füllhöhe</b>                 | <b>cm</b>  | <b>33</b>                                  | <b>33</b>                                            | <b>33</b>                                            | <b>33</b>                                            |
| Ablaßtemperatur                 | °C         | 171                                        | 165                                                  | 169                                                  | 177                                                  |
| <b>Kochzeit</b>                 | <b>min</b> | <b>107</b>                                 | <b>122</b>                                           | <b>130</b>                                           | <b>169</b>                                           |
| <u>Stuckgips:</u>               |            |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| Kristallwasser                  | %          | 5,26                                       | 5,49                                                 | 5,18                                                 | 3,35                                                 |

Der Reinheitsgrad aller vier zu den Kocherversuchen eingesetzten Dihydrate lag bei 85,5 %. Es wurde die Füllhöhe im Kocher, wie zuvor vorgeschrieben, bei 33 cm über dem Kocherboden beibehalten. Dabei betrug die Materialmenge für den Kocherversuchen immer ca. 10 kg. Dennoch wurden für die einzelnen Dihydrate ziemlich unterschiedliche Kochzeiten bestimmt. Wenn man die zunehmenden Calciumchloridmengen in Betracht zieht, dann sind die unterschiedlichen Kochzeiten auf den Einfluss des Aridisierungsmittels während der Calcinierungsphase zurückzuführen.

Die zeitlichen Änderungen der Gipstemperaturen im unteren Kocherteil während der Calcinierung (siehe Abb. 94) zeigen, dass der Calcinierungsvorgang mit zunehmender Menge an Calciumchlorid bei vergleichsweise niedrigeren Gipstemperaturen abläuft.

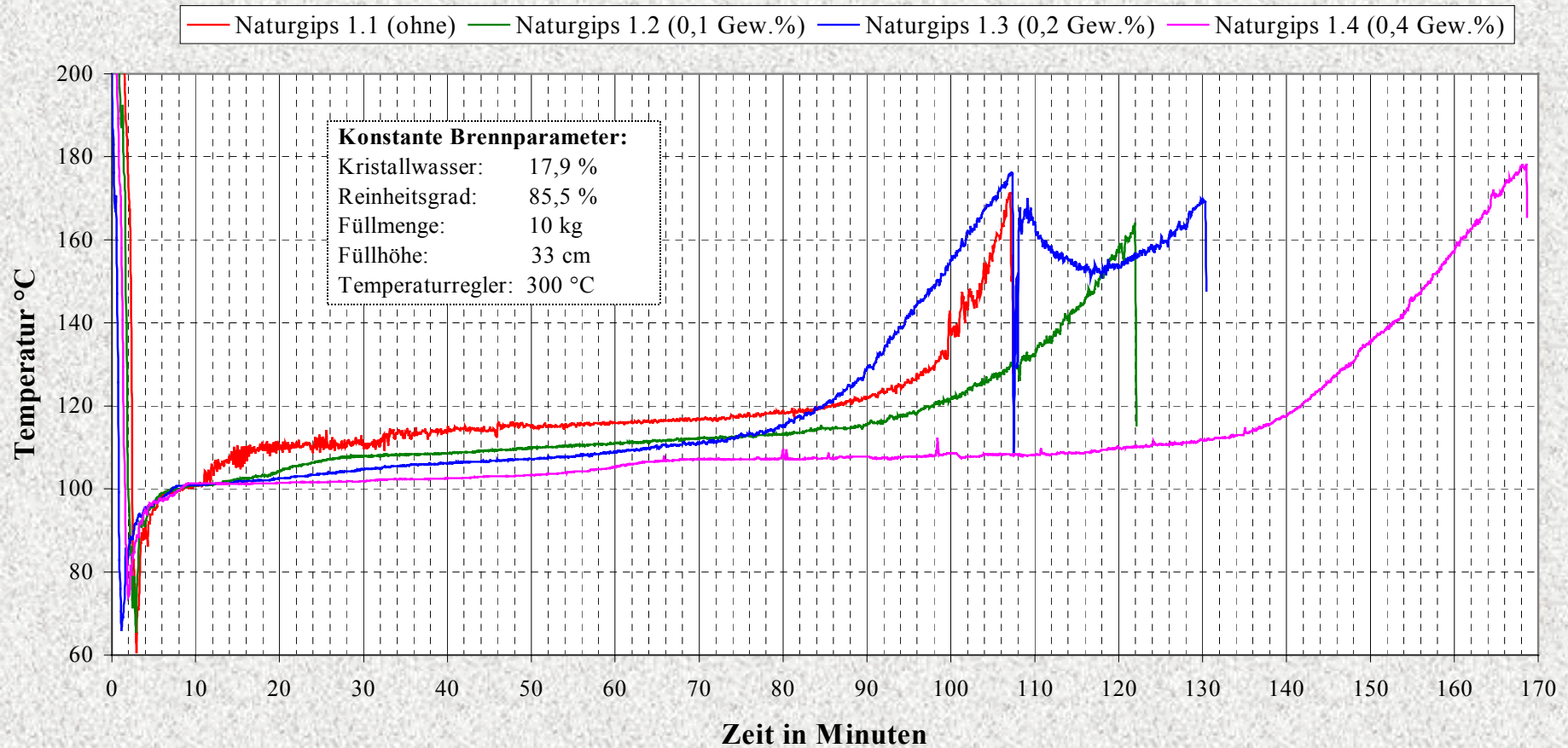
Die Unstetigkeit der Probe 1.3 lässt sich wie folgt erklären. Nach ca. 80 Minuten Calcinierung, bei vergleichsweise niedrigerer Gipstemperatur, kam es ziemlich unerwartet zu einem starken Temperaturanstieg. Deshalb wurde der Kocherdeckel kurz (ohne den Kocherversuch

vollständig zu unterbrechen) geöffnet, um eine kleine Gipsprobe zur Ermittlung des Kristallwassergehaltes des hergestellten Stuckgipses zu ziehen. Da der Kristallwassergehalt der gezogenen Gipsprobe immer noch relativ hoch lag, wurde der Kochversuch fortgesetzt.

Aus den Abbildungen D 9 – D12 in der Anlage D (Temperaturverlauf im Kocher während der Calcinierung) läßt sich schlußfolgern, dass das Aridisierungsmittel Calciumchlorid auf die Fluidisierung des Gipses im Kocher während der Calcinierung keinen wesentlichen Einfluss hat. Aus der Tabelle 36 geht hervor, dass trotz geringer Unterschiede in den Ablassstemperaturen die Veränderung der Kochzeiten mit der Menge des Aridisierungsmittels im Zusammenhang stehen.

Bei Erreichen von 171 °C nach 107 Minuten Kochzeit wurde im Stuckgips aus dem unbehandelten Naturgips 1.1 ein Kristallwassergehalt von 5,26 % ermittelt. Der aridierte Stuckgips aus dem Naturgips 1.2 (mit 0,1 Gew. % Calciumchlorid) weist bei 165 °C Ablassstemperatur 5,49 % Kristallwasser auf. Die Kristallwassergehalte der aridierten Stuckgipse aus dem Stuckgips auf Basis von Naturgips 1.3 (mit 0,2 Gew. % Calciumchlorid) und Naturgips 1.4 (mit 0,4 Gew. % Calciumchlorid) differieren zwischen 5,18 % (bei Ablassstemperatur von 169 °C) und 3,35 % (bei Ablassstemperatur von 177 °C). Der aridierte Stuckgips aus dem Naturgips 1.4 wurde somit auf Grund der längeren Kochzeit nachcalcinert.

## Temperaturverlauf im Kocher während der Calcinierung "Untere Gipstemperaturen"



**Abb. 94:** Einfluß der Calciumchloridmenge auf den Temperaturverlauf bei der Entwässerung des Naturgipses I im Technikumskocher



## Charakterisierung der erbrannten Stuckgipse

Die Kenngrößen der gebrannten Stuckgipse sind in der Tabelle 37 dargestellt.

Es sind folgende Unterschiede in der Stuckgipsqualität nach der Calcinierung zu verzeichnen:

- niedriger Halbhydratgehalt im Stuckgips aus Naturgips 1.4 (auf Grund der starken Nachcalcinierung des Stuckgipses);
- Abnahme des Oberflächenwertes nach BET und die Zunahme der Einstreumenge der gebrannten Stuckgipse mit Erhöhung der Aridisierungsmittelmenge;
- starke Agglomeration der Stuckgipse aus Naturgips 1.3 und Naturgips 1.4;
- Zunahme der Dichte und Abnahme des Schüttgewichtes in Abhängigkeit mit der Aridisierungsmittelmenge.

**Tabelle 37:** Kenngrößen der gebrannten Stuckgipse

|                                               | Einheit                         | Stuckgips aus                              |                                                      |                                                      |                                                        |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                                               |                                 | Naturgips 1.1<br>ohne<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.2<br>mit 0,1 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.3<br>mit 0,2 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.4*)<br>mit 0,4 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> |
| Kristallwasser                                | %                               | 5,26                                       | 5,49                                                 | 5,18                                                 | 3,35                                                   |
| <u>Phasen:</u>                                |                                 |                                            |                                                      |                                                      |                                                        |
| Halbhydrat                                    | %                               | 76,8                                       | 78,8                                                 | 73,0                                                 | 43,0                                                   |
| Anhydrit III                                  | %                               | 2,8                                        | 0,7                                                  | 2,4                                                  | 21,8                                                   |
| Anhydrit II,s                                 | %                               | 2,2                                        | 1,7                                                  | 5,5                                                  | 15,4                                                   |
| Dihydrat                                      | %                               | 0,3                                        | 0,5                                                  | 0,0                                                  | 0,0                                                    |
| freie Feuchte                                 | %                               | 0,0                                        | 0,0                                                  | 0,0                                                  | 0,0                                                    |
| Einstreumenge/WGW                             | g/---                           | 192 / 0,52                                 | 205 / 0,49                                           | 206 / 0,49                                           | n.b.                                                   |
| VB/VE                                         | min:sek                         | 9:47/22:35                                 | 7:50/15:10                                           | 12:36/23:00                                          | n.b.                                                   |
| 24 h Rehydratation                            | %                               | 85,9                                       | 85,8                                                 | 85,9                                                 | n.b.                                                   |
| Körnung (aus Diagramm)                        |                                 |                                            |                                                      |                                                      |                                                        |
| >1000 µm                                      | %                               | 1,5                                        | 1,1                                                  | 1,6                                                  | n.b.                                                   |
| >500 µm                                       | %                               | 25,5                                       | 25,4                                                 | 30,0                                                 | n.b.                                                   |
| >200 µm                                       | %                               | 49,5                                       | 48,2                                                 | 55,9                                                 | n.b.                                                   |
| >64 µm                                        | %                               | 66,5                                       | 65,9                                                 | 75,1                                                 | n.b.                                                   |
| <b>D 50-Wert</b>                              | <b>µm</b>                       | <b>193,7</b> [189,8]                       | <b>175,3</b> [167,0]                                 | <b>260,9</b> [173,7]                                 | <b>n.b.</b>                                            |
| <b>sp. Ober. nach BET</b>                     | <b>m<sup>2</sup>/g</b>          | <b>7,94</b> [2,05]                         | <b>6,11</b> [1,36]                                   | <b>5,32</b> [0,94]                                   | <b>3,81</b> [0,94]                                     |
| <b>sp. Ober. nach Blaine</b><br>bei Porosität | <b>cm<sup>2</sup>/g</b><br>---- | <b>4.216</b> [1.670]<br>0,42               | <b>4.394</b> [1.641]<br>0,42                         | <b>3.955</b> [1.398]<br>0,45                         | <b>n.b.</b><br>n.b.                                    |
| Reindichte                                    | g/cm <sup>3</sup>               | 2,641 [2,369]                              | 2,683 [2,362]                                        | 2,710 [2,358]                                        | n.b.                                                   |
| Chlorid-Gehalt                                | ppm <sup>1)</sup>               | 62                                         | 889                                                  | 1.787                                                | 2.776                                                  |
| berechneter CaCl <sub>2</sub> -Gehalt         | ppm <sup>1)</sup>               | 97                                         | 1.392                                                | 2.797                                                | 4.345                                                  |
| Schüttgewicht:                                |                                 |                                            |                                                      |                                                      |                                                        |
| „lose“                                        | [g/l]                           | 1.237                                      | 1.188                                                | 1.171                                                | 1.039                                                  |
| „gestampft“                                   | [g/l]                           | 1.852                                      | 1.515                                                | 1.471                                                | 1.351                                                  |

- <sup>1)</sup> ppm = mg/kg [ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der Calcinierung angegeben  
<sup>\*)</sup> Die auf Grund der hohen Menge des Ardisierungsmittels entstandenen starken Anbackungen machten es unmöglich, den Stuckgips aus Naturgips 1.4 in das vollständige Untersuchungsprogramm einzubeziehen.

## **Einfluss der Erhöhung der CaCl<sub>2</sub>-Menge auf die Kornstabilität von Stuckgips**

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die hergestellte Stuckgipse nach der Abkühlung nach zwei unterschiedlichen Kornzerfallsprüfungen (Dispergierung und Desintegration) auf ihre hygro-mechanische Stabilität geprüft. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 38 zu entnehmen.

**Tabelle 38:** Ergebnisse der Dispergierungs- und Desintegrationsprüfung der erbrannten Stuckgipse

|                                        | Einheit       | Stuckgips aus                              |                                                      |                                                      |                                                      |
|----------------------------------------|---------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|                                        |               | Naturgips 1.1<br>ohne<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.2<br>mit 0,1 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.3<br>mit 0,2 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.4<br>mit 0,4 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> |
| Nach Dispergierung:                    |               |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| Gewichtsverlust<br>(gel. Stg. Menge)   | %             | 8,7                                        | 8,6                                                  | 8,6                                                  | n.b.                                                 |
| Körnung (aus Diagramm)                 |               |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| >1000 µm                               | %             | 0,8                                        | 1,1                                                  | 1,5                                                  | n.b.                                                 |
| >500 µm                                | %             | 17,2                                       | 22,0                                                 | 25,1                                                 | n.b.                                                 |
| >200 µm                                | %             | 38,6                                       | 43,4                                                 | 68,5                                                 | n.b.                                                 |
| >64 µm                                 | %             | 56,0                                       | 59,8                                                 | 50,5                                                 | n.b.                                                 |
| D 50-Wert                              | µm            | 102,2 [193,7]                              | 124,4 [175,3]                                        | 204,9 [173,7]                                        | n.b.                                                 |
| sp. Ober. nach BET                     | m²/g          | 8,91 [7,94]                                | 7,87 [6,11]                                          | 7,64 [5,32]                                          | n.b.                                                 |
| sp. Ober. nach Blaine<br>bei Porosität | cm²/g<br>---- | 6.317 [4.216]<br>0,45                      | 5.882 [4.394]<br>0,45                                | 4.293 [3.955]<br>0,48                                | n.b.<br>n.b.                                         |
| Reindichte                             | g/cm³         | 2,674 [2,641]                              | 2,695 [2,683]                                        | 2,725 [2,710]                                        | n.b.                                                 |
| Nach Desintegration:                   |               |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| Gewichtsverlust<br>(gel. Stg. Menge)   | %             | 8,7                                        | 8,5                                                  | 8,5                                                  | n.b.                                                 |
| Körnung (aus Diagramm)                 |               |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| >1000 µm                               | %             | 0,4                                        | 0,9                                                  | 1,3                                                  | n.b.                                                 |
| >500 µm                                | %             | 9,9                                        | 19,2                                                 | 23,3                                                 | n.b.                                                 |
| >200 µm                                | %             | 30,4                                       | 38,4                                                 | 45,1                                                 | n.b.                                                 |
| >64 µm                                 | %             | 45,8                                       | 53,1                                                 | 61,4                                                 | n.b.                                                 |
| D 50-Wert                              | µm            | 34,8 [193,7]                               | 81,8 [175,3]                                         | 137,8 [173,7]                                        | n.b.                                                 |
| sp. Ober. nach BET                     | m²/g          | 10,47 [7,94]                               | 8,31 [6,11]                                          | 7,84 [5,32]                                          | n.b.                                                 |
| sp. Ober. nach Blaine<br>bei Porosität | cm²/g<br>---- | 11.319 [4.216]<br>0,45                     | 7.276 [4.394]<br>0,45                                | 4.804 [3.955]<br>0,48                                | n.b.<br>n.b.                                         |
| Reindichte                             | g/cm³         | 2,681 [2,641]                              | 2,731 [2,683]                                        | 2,725 [2,710]                                        | n.b.                                                 |

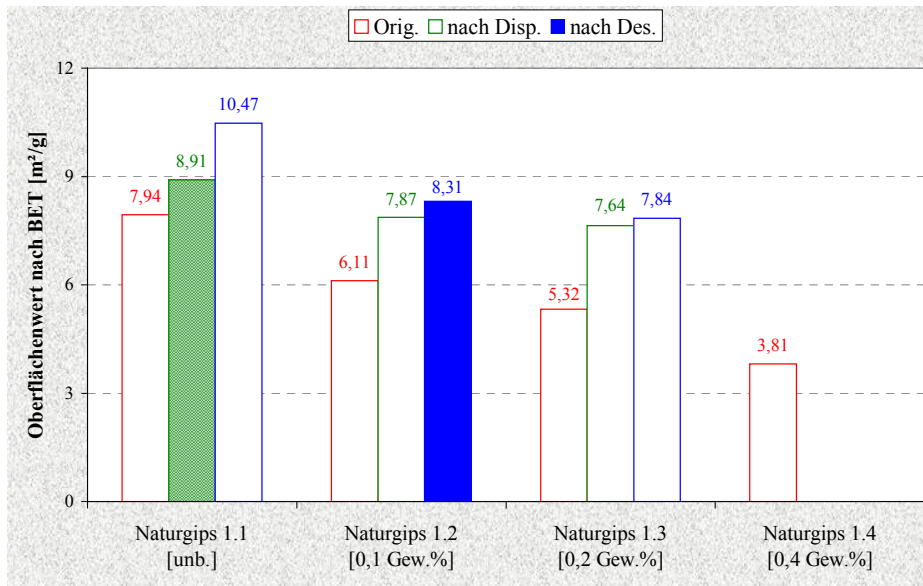
[ ] in den Klammern sind die zugehörigen Werte vor der Kornzerfallprüfung angegeben

Die Ergebnisse der Dispergierungsprüfung haben ergeben, dass Kornzerfall der Gipsproben etwas schwächer ausfällt als bei der Desintegration. Die aridisierten Stuckgipse aus dem Naturgips 1.2 und dem Naturgips 1.3 im Vergleich zu unbehandelten Stuckgips (0 Probe) aus dem Naturgips 1.1 verzeichnen einen Anstieg der Kornstabilität (gröbere Kornverteilung) in Abhängigkeit der Menge des Aridisierungsmittels im Stuckgips. Auch die Oberflächenwerte nach BET und Blaine der geprüften Stuckgipse bestätigen diese Aussage. Die Dichte des Stuckgipses nach der Dispergierung steigt mit der Calciumchloridmenge in dem jeweiligen Gipsbinder an.

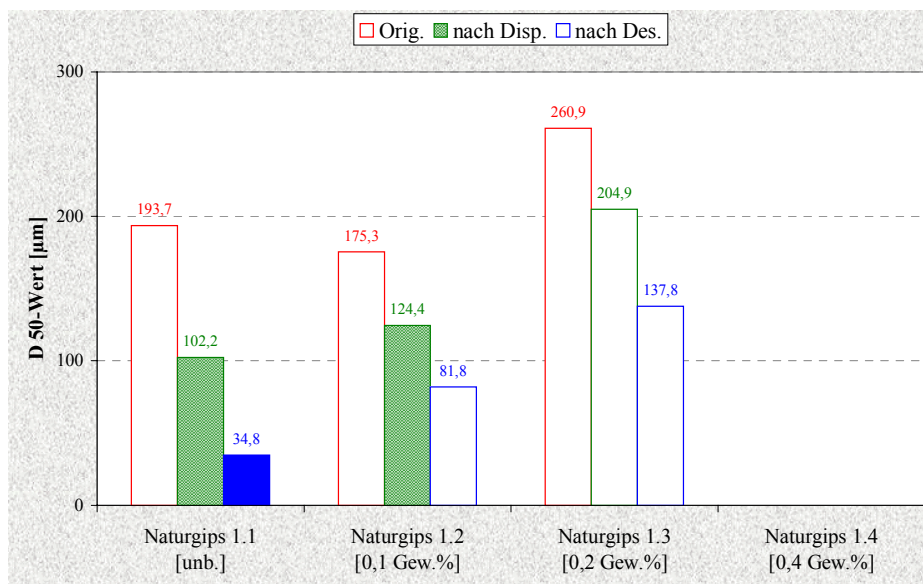
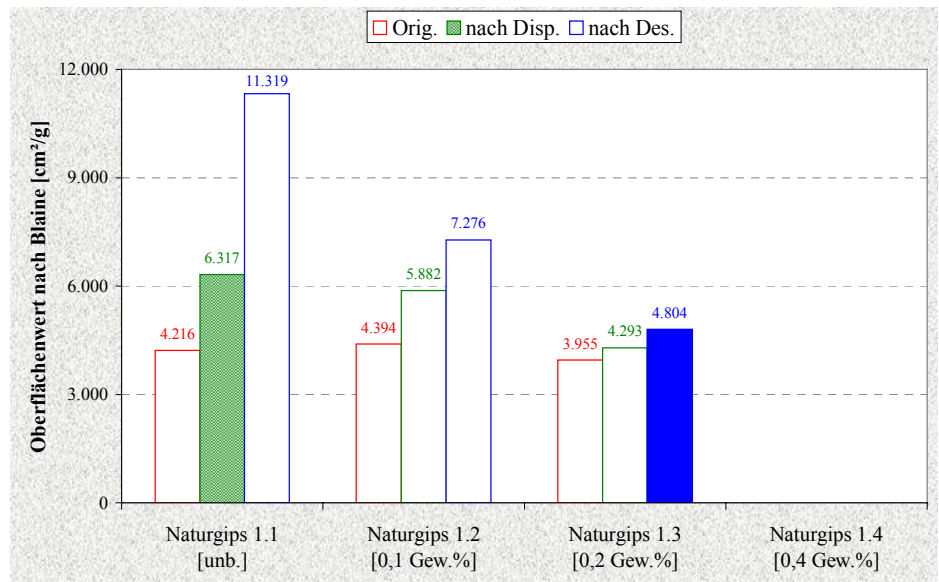
Aus den Ergebnisse der Desintegrationsprüfung in der Tabelle 38 geht hervor, dass die Stuckgipse bei der Desintegrationsprüfung, wie erwartet, verstärkt zum Kornzerfall neigen.

Auch diese Ergebnisse zeigen eine bessere Kornstabilität der Stuckgipse aus dem Naturgips 1.2 und dem Naturgips 1.3 infolge der erhöhten Menge an Calciumchlorid. Allerdings liegen die Oberflächenwerte nach BET und Blaine der desintegrierten Stuckgipse höher als die der dispergierten (siehe Abb. 95 und 96). Dementsprechend ist die Körnung der desintegrierten Stuckgipse im Vergleich zu dispergierten feiner (siehe Abb. 97).

Wie man sieht, führt die Zugabe eines Aridisierungsmittel dazu, dass die Kornstabilität eines instabilen Ausgangsproduktes verbessert werden kann. Allerdings kann dies bei manchen Gipsen (wie Naturgips 1) mit einer verlängerten Kochzeit verbunden sein.



**Abb. 96:**  
Änderung der spezifischen Oberflächenwerte nach Blaine der Stuckgipse

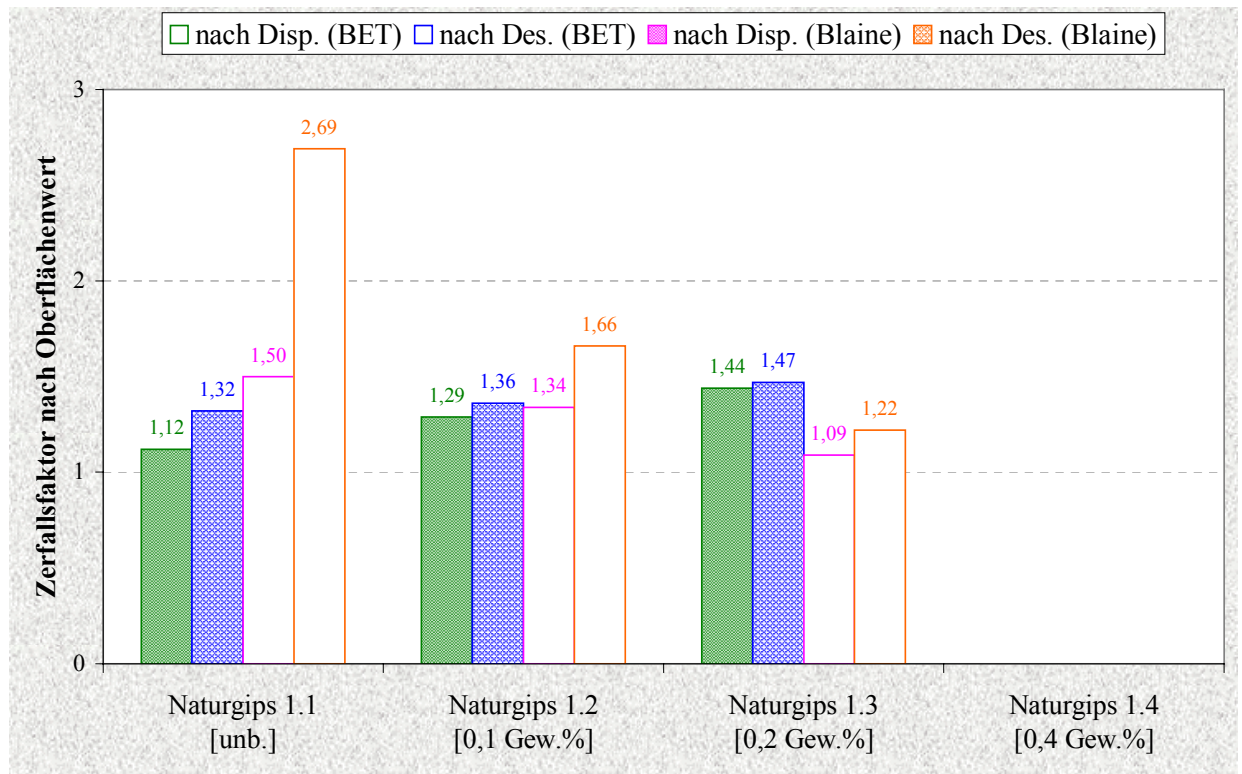


Rote Säule – Original, Grüne Säule – nach der Dispergierung und Blaue Säule – nach der Desintegration

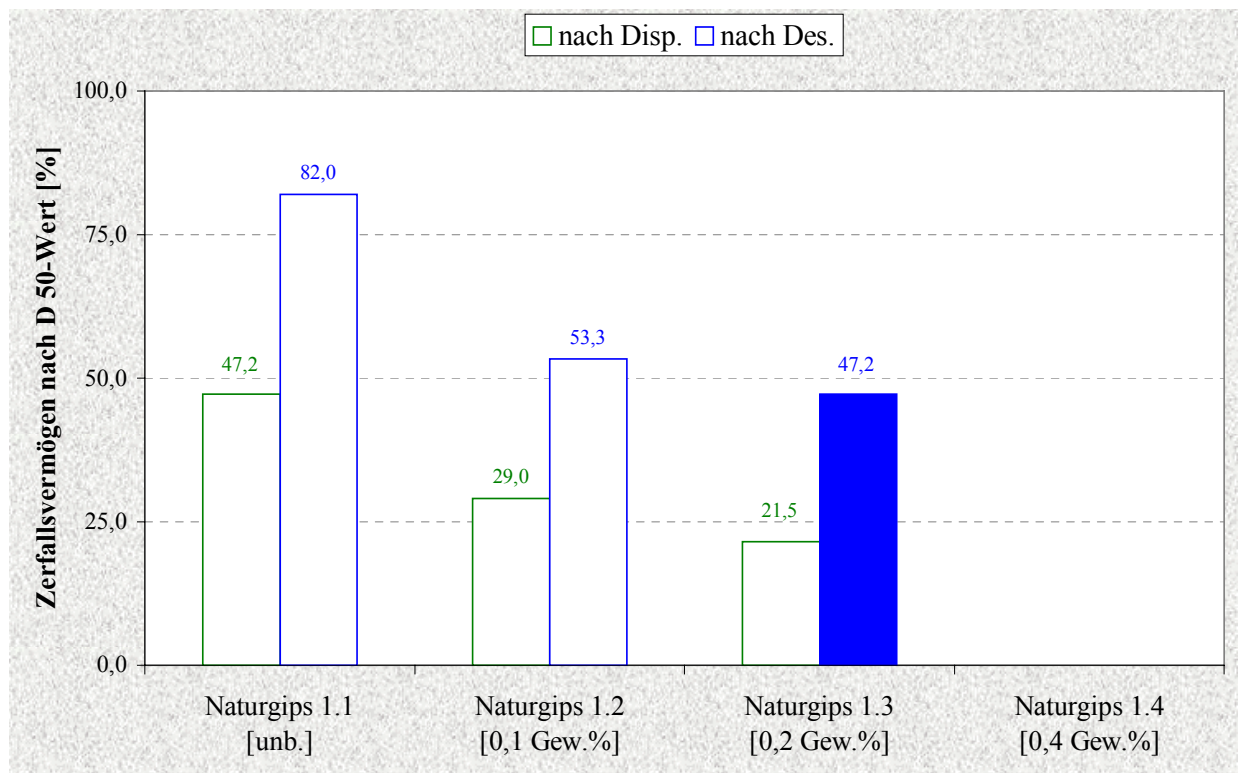
**Tabelle 39:** Zerfallsfaktoren und Zerfallsvermögen der Stuckgipse

|                                   |      | Stuckgips aus                              |                                                      |                                                      |                                                      |
|-----------------------------------|------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|                                   |      | Naturgips 1.1<br>ohne<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.2<br>mit 0,1 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.3<br>mit 0,2 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> | Naturgips 1.4<br>mit 0,4 Gew. %<br>CaCl <sub>2</sub> |
| Nach Dispergierung:               |      |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| ZF <sub>Di</sub> (BET)            | ---- | 1,12                                       | 1,29                                                 | 1,44                                                 | n.b.                                                 |
| ZF <sub>Di</sub> (Blaine)         | ---- | 1,50                                       | 1,34                                                 | 1,09                                                 | n.b.                                                 |
| ZV <sub>(Di)</sub> nach D50-Werte | %    | 47,2                                       | 29,0                                                 | 21,5                                                 | n.b.                                                 |
| Nach Desintegrierung:             |      |                                            |                                                      |                                                      |                                                      |
| ZF <sub>De</sub> (BET)            | ---- | 1,32                                       | 1,36                                                 | 1,47                                                 | n.b.                                                 |
| ZF <sub>De</sub> (Blaine)         | ---- | 2,69                                       | 1,66                                                 | 1,22                                                 | n.b.                                                 |
| ZV <sub>(De)</sub> nach D50-Werte | %    | 82,0                                       | 53,3                                                 | 47,2                                                 | n.b.                                                 |

Die nach den Blaine-Oberflächenwerten berechneten Zerfallsfaktoren und das nach D 50-Wert berechneten Zerfallsvermögen der Stuckgipse in der Tabelle 39 (siehe auch Abb. 98 und 99) bestätigen die zuvor getroffenen Aussagen über die hygro-mechanische Stabilität der mit unterschiedlicher Calciumchloridmenge hergestellten Stuckgipse. Genauso wie im Kapitel ... liefern die nach den BET-Oberflächenwerten berechneten Zerfallsfaktoren keine interpretierbare Aussagen über die Kornstabilität der jeweiligen Stuckgipse.



**Abb. 98:** Die Zerfallsfaktoren der Stuckgipse nach Oberflächenwerten



**Abb. 99:** Das Zerfallsvermögen der Stuckgipse nach D 50-Wert

## VII. Untersuchungen unter Produktionsbedingungen

Die unter Laborbedingungen erhaltenen Erkenntnisse zum Thema „hygro-mechanische Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat“ wurden an Produktionsanlagen eines Gipsproduzenten umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können nicht vollständig wiedergegeben werden, da sie der betrieblichen Geheimhaltung unterliegen.

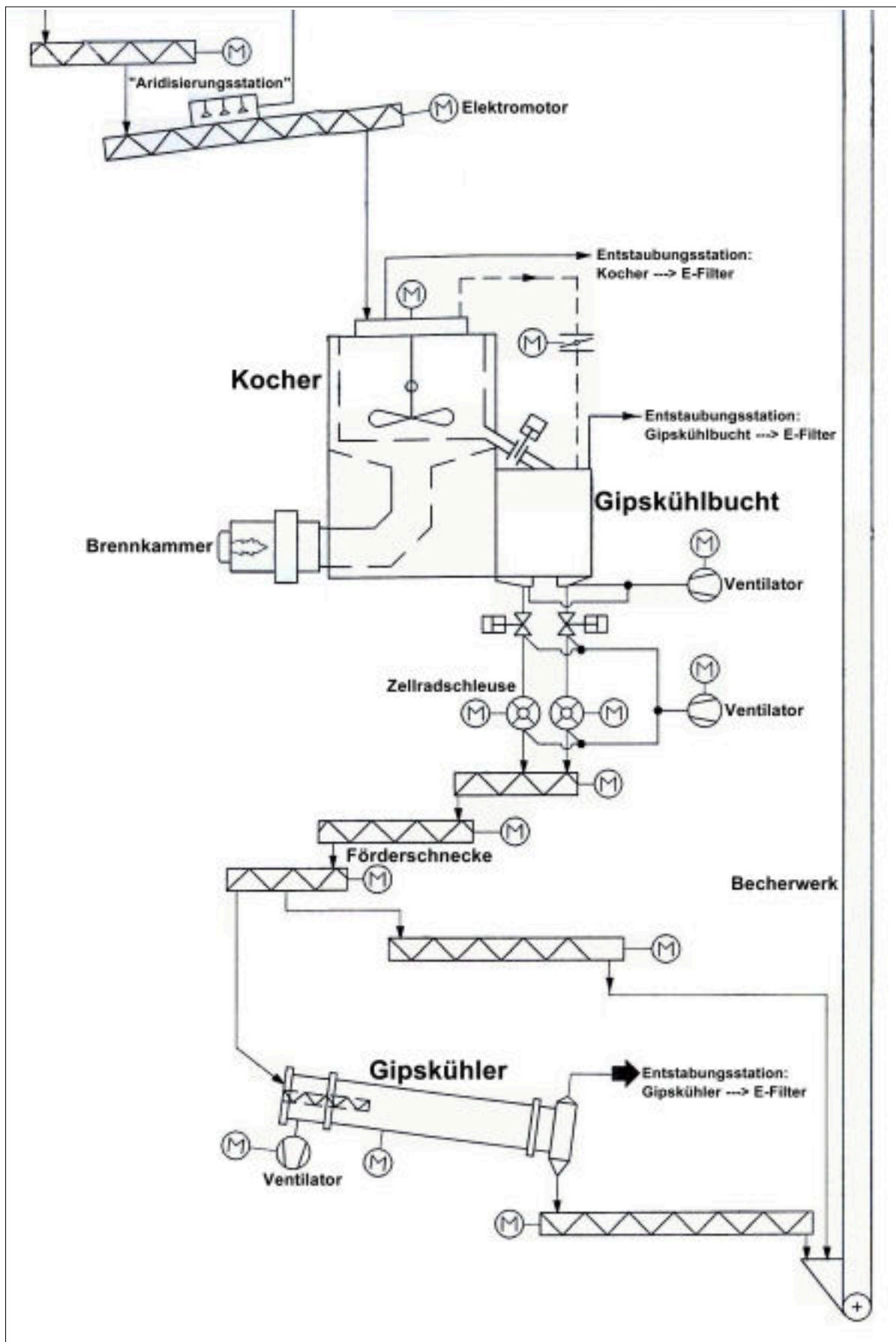
Für die Herstellung der Gipsfaserplatten mit einem Flow-on-Wickelwalzenverfahren wird ein Stuckgips mit besonders guter Kornstabilität benötigt. Aus diesem Grund wird der Stuckgips in einem diskontinuierlichen Kocher erbrannt. Die Gipsqualität wird über die Gipstemperatur gesteuert. Das Heißgas wird in einer Brennkammer erzeugt und über das Anschlussrohr zum Kessel geleitet. Zu Beginn eines Arbeitszyklus wird der Kocher so langsam gefüllt, dass aus dem verdampfenden Wasser und dem Gips ein fluidisiertes Gemisch entsteht. In diesem flüssigkeitsähnlichen Zustand wird der Inhalt des Kochers durch das Rührwerk gründlich durchgemischt, um das Gut zu homogenisieren. Die durch den Chargenkocher geleiteten Heißgasrohre bedingen in erster Linie eine bessere Wärmeübertragung. Der gefüllte Kessel wird so lange beheizt, bis der Gips die erforderliche Temperatur erreicht hat. Dann wird der Brenner auf eine niedrigere Wärmeleistung heruntergeschaltet und der Inhalt des Kessels wird in ein Zwischensilo, in eine sogenannte Gipskühlbucht (abgeschlossener Behälter mit Entstaubung), entleert. Die Dauer eines Arbeitszyklus beträgt ca. 2 Stunden. Die Kapazität des Kochers beträgt ca. 15 Tonnen Stuckgips pro Charge [49].

Nach der Gipskühlbucht wird der Stuckgips in zwei gleichgroße Teilströme geteilt. Ein Teilstrom läuft über einen Gipskühler, der zweite Teilstrom (Umgehungsgips) wird ungekühlt mit dem ersten Teilstrom vermischt und dem Großsilo (Heißgutsilo) zugeführt (siehe Abb. 100). Die Leistung des Gipskühlers ist niedriger als beim Kocher, deshalb kann nur die Hälfte des gebrannten Gipses im Gipskühler abgekühlt werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass auf die Stabilität der Stuckgipsqualität in verschiedener Weise Einfluss genommen werden kann:

- Aridisierung
- Brennregime (Ablassstemperatur)
- Kühlung
- Alterung

Diese Punkte sollen nachfolgend im einzelnen diskutiert werden.



**Abb. 100:** Fließschema der Gipsproduktionsanlage (Teilabschnitt)



## 7.1 Aridisierung

Wird im Kocher ein Stuckgips ohne Aridisierung hergestellt, so führt dies zu erheblichen Problemen bei der Produktion der Gipsfaserplatten an der Nassproduktionsanlage. Das Filzband setzte sich auf Grund der schwachen Kornstabilität des Stuckgipses zu und die dünne Gipsfaserlage kann auf dem Filzband nicht ausreichend entwässern. Im Gegensatz zum unaridiertem Stuckgips hat der aridierte Stuckgips eine vergleichsweise geringe Kornzerfallsneigung. Dementsprechend tritt das vorher dargelegte Problem nicht auf und die Nutzungsdauer eines Filzbandes zur Entwässerung von Gipsfaserfließ ist deutlich länger.

Bei den Aridisierungsversuchen im Betriebsmaßstab wurde ein Rohsteinmehl aus dem Gipsbruch S (Naturgips 1 – bei den Laborversuchen) verwendet. Als Aridisierungsmittel wurde wasserfreies Calciumchlorid der Chemischen Fabrik Kalk GmbH (Pulver, technisch rein: 82 %ig) genommen. Die Menge an  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (32%ig) betrug pro Kocherfüllung (ca. 18 t Rohsteinmehl) 50 Liter. Die Einsprühung der Calciumchloridlösung fand direkt in die Förderschnecke vor dem Kocher statt (siehe Abb. 100, „Aridisierungsstation“). Dabei kam nur ca. 40 % des Rohsteinmehls direkt mit der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung in Kontakt.

Nach dieser Art der Vorbehandlung weist der hergestellte Stuckgips, in Analogie zu den Kocherversuchen im Technikum, eine hohe Einstreumenge (geringer Wasserbedarf), längere Versteifungszeiten, eine geringere spezifische Oberfläche, eine Kornvergrößerung durch die Agglomeration und eine bessere Kornstabilität im Wasser auf.

Somit ist die Aridisierung ein erster Schritt zur Verbesserung der hygro-mechanischen Stabilität von Stuckgipsen.

## 7.2 Einfluss von Brennregime (Ablasstemperatur)

Die Ergebnisse der Laborversuche haben ergeben, dass ein überbrannter Stuckgips (aus Naturgips 1) im Vergleich zu einem gewöhnlichen Stuckgips in der Regel eine schlechtere Kornstabilität aufweist. Im Rahmen der Laborversuche wurden aus dem Naturgips 1 zwei Stuckgipsqualitäten hergestellt. Diese unterschieden sich bezüglich ihres Anteils an Anhydrit und folglich auch im Kristallwassergehalt. Die Kornzerfallsprüfung (Desintegration) zeigte, dass der Stuckgips mit dem niedrigeren Anhydrit-Anteilen (und damit höherem Kristallwassergehalt) eine bessere Kornstabilität aufweist.

Zur Untersuchung des Einflusses von Brenndauer und –temperatur auf die Kornstabilität des Stuckgipses wurden alle 10 Minuten Proben aus dem Chargenkocher entnommen [50]. Die Probenahme erfolgte ca. einen Meter unterhalb des Kocherdeckels. Die Proben wurden in Blechdosen gefüllt und luftdicht verschlossen.

Die Qualitätskontrolle der Gipsproben ergibt, dass die Probe bei einer Gipstemperatur von 132 °C den höchsten Halbhydratgehalt (ca. 75 %) aufweist. Allerdings werden bei dieser Probe auch noch 1,2 % Dihydrat ermittelt. Beim Ablassen bei einer Gipstemperatur von 156 °C weist der Stuckgips logischerweise einen niedrigeren HH-Gehalt und folglich höhere Anhydrit III- und Anhydrit IIs-Gehalte auf. Diese Gipsqualität ist dihydratfrei.

Nun galt es unter Betriebsbedingungen herauszufinden, welche Auswirkungen eine Senkung der Abblasstemperatur im Chargenkocher hat. Dazu wurde die Abblasstemperatur wie folgt variiert [51]:

- 5 Chargen bei Standard-Ablasstemperatur von 155-160 °C und
- 2 Chargen bei Abblasstemperatur von 140 °C.

Diese Ermittlung der Kristallwasserwerte und der Phasenzusammensetzung der bei unterschiedlicher Temperatur hergestellten Gipsproben zeigt, dass der Stuckgips mit einer Abblasstemperatur von 140 °C mehr Halbhydrat (ca. um 5-10 %) enthält und folglich niedrigere Anhydrit III- und Anhydrit IIs-Gehalte aufweist. Der Stuckgips ist dennoch weiterhin dihydratfrei.

Der Erdgasverbrauch pro Charge liegt bei normaler Kochzeit bei ca. 400 m<sup>3</sup>. Bei 140 °C Ablassstemperatur verringert sich der Verbrauch um ca. 5 %.

Die Reduzierung der Kocherablassstemperatur auf 140 °C im Chargenkocher hat neben der Verbesserung der Stuckgipsqualität, noch folgende Auswirkungen:

- Erdgaseinsparung pro Jahr von ca. 5 % (d.h. 86000 m<sup>3</sup>),
- eine durchschnittliche Reduzierung der Kochzeit von 6 Minuten pro Charge (dies entspricht einer Erhöhung der Jahresproduktion um ca. 3400 Tonnen Stuckgips).

## **7.3 Einfluss der Gipskühlung**

### **7.3.1 Gipskühlbucht**

Während der Aridisierungsversuche und bei den Versuchen zur Senkung der Ablassstemperatur wurden zur Untersuchung der Stuckgipsqualität eine Probe unmittelbar nach dem Kocher ( $t_0$ ), sowie jeweils zwei Stuckgipsproben nach der Gipskühlbucht ( $t_1$ ,  $t_3$ ) und nach dem Gipskühler ( $t_2$ ,  $t_4$ ) im zeitlichen Abstand von 30 Minuten (zu Beginn des Entleerens und 30 Minuten später) gezogen (siehe Abb. 100, Probenahmestellen an der Gipsproduktionsanlage).

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass sich die Stuckgipsqualität während der Abkühlung und den Transporte stark ändert. Vergleicht man die unmittelbar an der Entnahmestelle gezogene Probe mit den 30 Minuten später gezogenen Proben, so stellt man fest, dass

- derer Kristallwassergehalte differieren;
- sich die Anteile an Calciumsulfatphasen in Stuckgips ändern (zunehmender Anhydrit- und abnehmender Halbhydratgehalt durch Nachcalcinierung);
- es partiell zur Dihydratbildung durch Kondensationswasser in der Gipskühlbucht und im Gipskühler kommt;
- auf Grund von Kondensatbildung während der Anfahrphase verkürzte Versteifungszeiten (insbesondere nach der Gipskühlbucht und nach Gipskühler) auftreten;
- unterschiedliche Kornverteilungen und unterschiedliche Zerfallsfaktoren nach der Desintegration nachzuweisen sind.

Um die Ursachen für die ungleichmäßigen Stuckgipsqualität an den verschiedenen Anlagenteilen in verschiedenen Zeiträumen zu finden, war es notwendig qualitätsrelevante physikalische Kenngrößen zu erfassen [52].

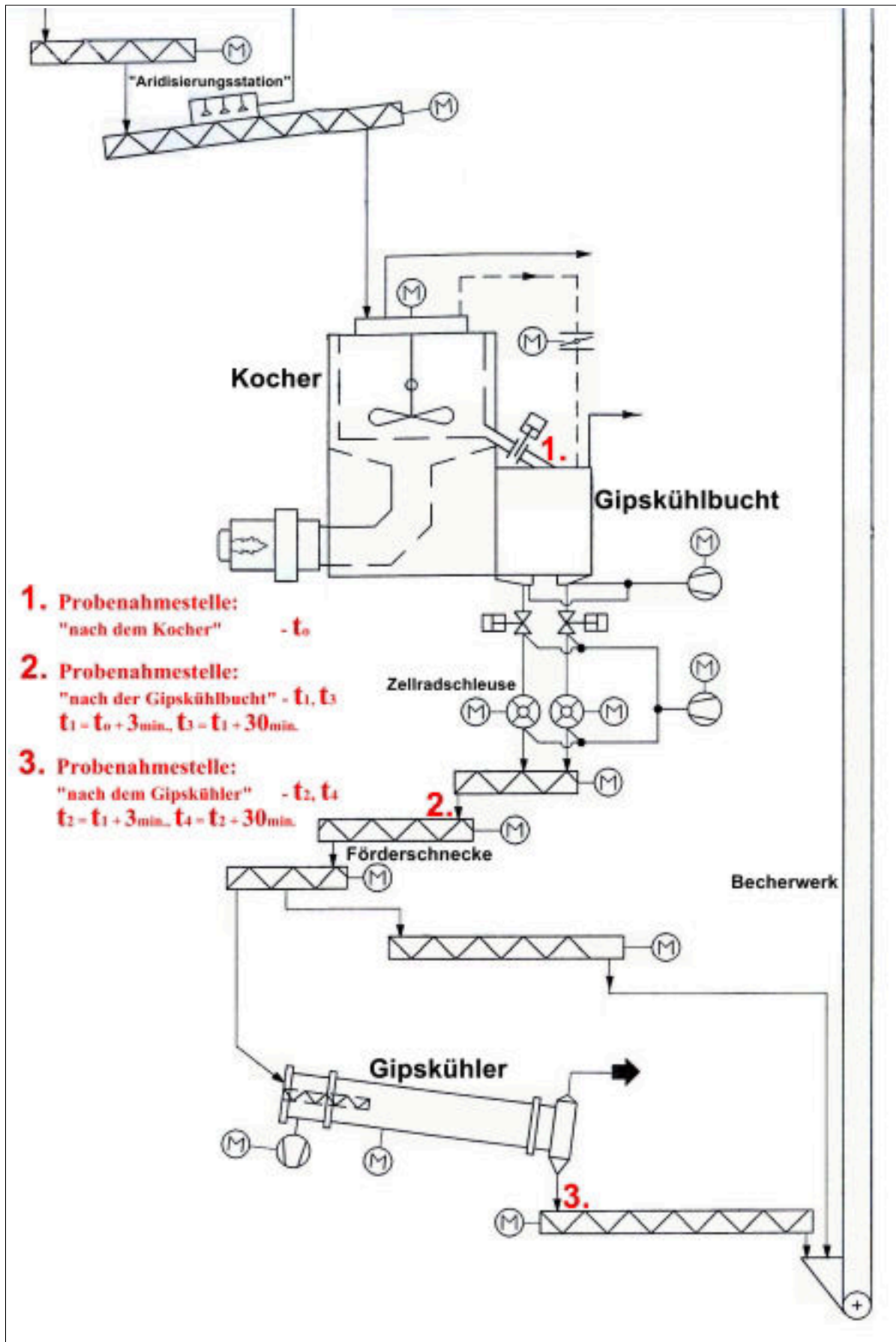


Abb. 100: Probenahmestellen an der Gipsproduktionsanlage (Fließschema-Teilabschnitt)

Die Temperaturmessung erfolgte mittels Thermoelemente, die einer Metallstange befestigt waren. Bei der nominalen Ablassstemperatur von 142 °C wurde eine maximale Stuckgipstemperatur in der Gipskühlbucht von knapp über 150 °C gemessen. Nach ca. 50 Minuten betrug die Stuckgipstemperatur im „Inneren“ immer noch 130 °C.

Aus den Temperatur-Diagrammen der Online-Messungen nach der Gipskühlbucht (nach dem Gipskühler und vor dem Becherwerk) war deutlich zu erkennen, dass der Stuckgips auch nach 45 Minuten Verweilzeit immernoch mit ziemlich hoher Temperatur (über 80 °C) zum Heißgutsilo gelangte. Dadurch kam es zur Nachcalcinierung des Stuckgipses im Heißgutsilo, der A III-Gehalt stieg an und führte zu verstärktem Kornzerfall des Stuckgipses bei der Weiterverarbeitung.

### *Erklärungsversuche für die Entstehung der unterschiedlichen Stuckgipsqualität*

#### Phasenzusammensetzung:

Nachdem dem Ablassen des Stuckgipses aus dem Kocher gelangt er in die Gipskühlbucht. Aus der Kühlbucht werden ca. 50 % des Stuckgipses über eine Zellradschleuse in den Gipskühler abgezogen. Der zweite Stuckgipsstrom wird ungekühlt mit dem erste Teilstrom vermischt und per Becherwerk dem Heißgutsilo zugeführt. Die Entnahme des Stuckgipses aus der Kühlbucht hängt von der Drehzahl der Zellradschleuse ab und erstreckt sich über einen Zeitraum von ca. 45 - 110 Minuten. Der nicht unmittelbar ausgeschleuste Stuckgips erfährt bei Temperaturen von 130 - 140 °C eine Nachcalcinierung in der Gipskühlbucht. Die Umwandlungsbedingungen hängen dabei sehr stark von der Luftgeschwindigkeit des Entstaubungsrohres ab (unterschiedlicher Wasserdampfpartialdruck).

#### Versteifungszeiten:

Die Anwesenheit merklicher Mengen an Dihydrat (u.a. aus dem Calcinierungsprozess bzw. durch Kondensatbildung an der Wandung) bedingt kürzere Versteifungszeiten beim Stuckgips.

#### Körnung, Blaine- und BET-Oberflächenwerte:

Die unterschiedliche Körnung und Oberfläche (Blaine- und BET-Werte) der Vergleichsproben ist auf folgende Einflüsse in der Anlage zurückzuführen:

- zu starke Entstaubung in der Gipskühlbucht und im Gipskühler,
- schockartige Kühlung des Stuckgipses in der Gipskühlbucht und im Gipskühler zu Beginn des Kocherablassens,
- die Zerstörung der Stuckgipskörner auf mechanischem Weg (Schneckentransport).

Kornstabilität:

Stuckgipsproben, die zu Beginn des Ablassvorgangs nach der Gipskühlbucht und nach dem Gipskühler gezogen wurden, haben tendenziell eine schlechtere Kornstabilität als jene Proben die 30 Minuten nach Ablassbeginn an denselben Stellen entnommen wurden. Als eine Ursache für die Verbesserung der Kornstabilität der Stuckgipse (nach 30 Minuten des Ablassbeginns) kann der positive Einfluss der hohen Temperatur, nahe der Calcinierungstemperatur, der feuchten Atmosphäre und des hohen Wasserdampfpartialdrucks in der Gipskühlbucht sein.

Über die Einflussnahme auf die Parameter Temperatur, Wasserdampfpartialdruck und Verweilzeit kann eine künstliche Stabilisierung durch einen gezielten Alterungsprozess (insbesondere die Reduzierung von löslichem Anhydrit (A III) sowie eine Nachcalcinierung von vorhandenem Dihydrat) erreicht werden [53].

Dazu wurde ein Spezialversuch mit einer wärmeisolierten Blechdose durchgeführt. Dieser sollte der Simulation der Verhältnisse im Labormaßstab dienen. Aus den Ergebnissen sollten Konsequenzen für die optimale Nutzung der Gipskühlbucht gezogen werden.

Nach der Calcinierung im Kocher wurde die Stuckgipsprobe in die Blechdose (Fassungsvermögen ca. 10 Liter) gegeben und innerhalb 24 Stunden langsam abgekühlt. In analoger Art und Weise wurden weitere Stuckgipsproben von anderen Entnahmestellen (teilweise zeitversetzt, 30 Minuten) entnommen und untersucht.

Die Stuckgipsqualität in der Blechdose wies ähnlich gute Eigenschaften auf wie jene Gipsproben, die an der Anlage 30 Minuten nach Ablassbeginn (nach der Gipskühlbucht und nach dem Gipskühler) gezogen wurden (in Vergleich zu den sofort gezogenen Proben). Konkret wurden folgende Veränderungen ermittelt:

- Vergrößerung der Körnung
- Abnahme der Blaine-Werte
- vergleichsweise längere Versteifungszeiten
- Verbesserung der Kornstabilität

Um eine gute, gleichmäßige Stuckgipsqualität zu produzieren [54], ist somit eine Verweilzeit des Stuckgipses in der Gipskühlbucht von mindestens 20 Minuten notwendig (siehe Abb. 101, Einflussmöglichkeiten auf eine stabile Stuckgipsqualität).

### 7.3.2 Gipskühler

Die vorab beschriebenen Untersuchungsergebnisse der Stuckgipsproben zeigen, dass die nach dem Gipskühler gezogenen Stuckgipsproben sich in ihrer Qualität (Kristallwasser, Phasenzusammensetzung, Einstreumenge (WGW), Versteifungszeiten, Blaine- und BET-Wert, Kornzerfall) zum Teil deutlich unterscheiden.

Der Abkühlungsvorgang nach der Calcinierung hat Auswirkungen auf die Qualität des Stuckgipses [55]. Es wurde dabei festgestellt, dass durch eine „schockartige Kühlung“ und/oder der „Einwirkung“ von Kondensat (an der Wandung des Gipskühlers) zusätzliche Spannungen im Stuckgipskorn entstehen und diese somit bezüglich Kornzerfall deutlich anfälliger werden. Durch die Zunahme der Teilchenoberfläche infolge stärkeren Kornzerfalls kommt es bei der Herstellung hydrophobierter Gipskartonplatten zu einem erhöhten Bedarf an Hydrophobierungsmittel.

Zu Versuchszwecken wurde ein frischgebrannter Stuckgips (Entnahme direkt nach dem Kocher) unter unterschiedlichen Umgebungsbedingungen abgekühlt:

- im Trockenschrank bei 45 °C,
- im Kühlschrank bei 8 °C,
- in einer wärmeisolierten Blechdose (langsame Abkühlung),
- in einem Metallrohr (innere Diameter ca. 80 mm) durch äußerliches Besprühen mit flüssig-CO<sub>2</sub> (schockartige Abkühlung).

In gleicher Art und Weise wurden weitere Stuckgipsproben nach dem Kocher, nach der Gipskühlbucht und nach dem Gipskühler (zeitversetzt im Abstand von 30 Minuten) gezogen und untersucht.

Die Ergebnisse belegen, dass die Stuckgipsqualität der langsam abgekühlten Proben (Blechdose und Trockenschrank) im Vergleich zu den schockartig abgekühlten Stuckgipsen bessere technologische und physikalische Eigenschaften aufweisen. Dies entspricht den vorab beschriebenen Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Körnungsanalyse und der spezifischen Oberfläche (Blaine- und BET-Werte) von Vergleichsproben ergaben, dass sich die Kornverteilung einer Stuckgipscharge (nach dem Gipskühler) in Laufe der Zeit ändert. Der Grund hierfür ist die Entstaubungsanlage. Im Gipskühler wird beim „Anfahren“ unter verstärktem Luftsog zunächst mehr Feinmate-

rial in den Elektro-Filter abgezogen. Dies führt dazu, dass die Körnungen nach dem „Anfahren“ gröber sind, als im Chargendurchschnitt [56].

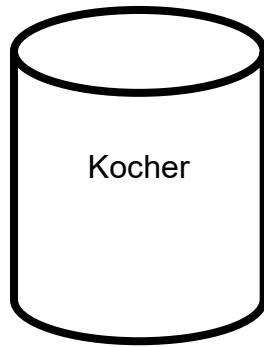
Die Versteifungszeiten der langsam abgekühlten Stuckgipse sind im Vergleich zu den schockartig abgekühlten Proben länger. Dies hängt mit den Dihydrat-Spuren zusammen, die vermutlich infolge der Schockkühlung gefunden wurden.

Die langsam abgekühlten Stuckgipse weisen eine bessere Kornstabilität (Desintegrierung) im Vergleich zu den schockartig abgekühlten Stuckgipse auf. Diese Aussage trifft auch auf die aus der Produktionsanlage gezogenen Proben zu.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine dauerhafte gute Stuckgipsqualität durch eine (n)

- gute Wärmeisolation des Gipskühlers,
  - Reduzierung der Drehzahl des Gipskühlers,
  - Verringerung der Luftgeschwindigkeit im Gipskühler und im Entstaubungsrohr auf den minimal zulässigen Wert,
  - kontinuierlichen Betrieb des Gipskühlers (Vermeidung von Anfahrsproblemen)
- erreicht wird.

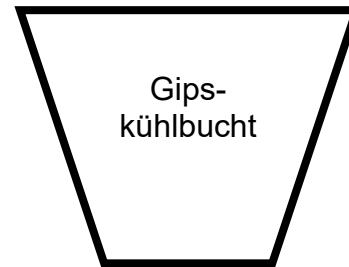




**\* Calcinierung**

- Ardisierung
- Senkung der Ablaßtemperatur auf 140 °C

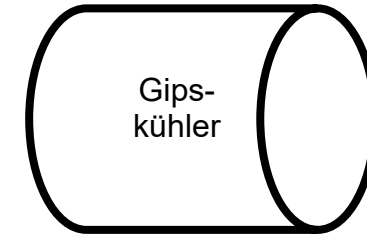
- Hoher Kristallwassergehalt  
 - Hoher Halbhydratgehalt  
 - Geringer Wasserbedarf  
 - Längere Versteifungszeiten  
 - Hoher Rehydratationsgrad



**\* Zwischenlagerung  
 \* gemäßigte Kühlung**

- ausreichende Verweilzeit (ca. 20 min)
- vollständiger Abbau von Dihydrat (durch Nachcalcinierung)
- Verhinderung der Entstehung von A III (durch erhöhten Wasserdampfpartialdruck)

**stabilisierte  
 Stuckgipsqualität**



**\* intensive Kühlung**

- keine Dihydratbildung (keine Schockkühlung)
- Vermeidung der A III Entstehung (Nachcalcinierung)

- Agglomeration der Feinstpartikel  
 - Bessere Kristalltracht\*)



\*) geringere spezifische Oberfläche  
 \*) geringerer Kornzerfall

**Abb. 101:** Einflussmöglichkeiten auf eine stabile Stuckgipsqualität

## 7.4 Alterung von Stuckgipses im Vormischer

Vor den eigentlichen Alterungsversuchen im Betriebsmaßstab wurde eine Reihe von Vorversuchen im Betriebslabor durchgeführt, um eine mögliche mechanische Zerstörung beim Einsatz eines Vormischers (Eyrichmischer) zu simulieren [57]. Dabei wurde der Füllgrad und die Mischzeit variiert. Die Ergebnisse der Vorversuchen zeigten, dass keine mechanische Zerstörung der Stuckgipskörner durch den Mischer selbst bei Erhöhung des Füllstandes und längerer Mischzeit zu erkennen ist. Für die künstliche Alterung ist ein hoher Füllgrad und ein warmer Stuckgips (über 60 °C, besser ca. 80 °C) von Vorteil (→ effektive Verringerung der Oberfläche, keine Dihydrat-Bildung). Damit fanden die zuvor beschriebenen Ergebnisse der Laboruntersuchungen ihre Bestätigung. Bei der Eindüsung von 2,7 % Vormischerwasser (bezogen auf Stuckgips) wurden neben dem Abbau von Anhydrit III folgende Veränderungen gegenüber der Vergleichsprobe festgestellt:

- Erniedrigung der Oberfläche (BET-Methode) von 7,0 m<sup>2</sup>/g auf 4,4 m<sup>2</sup>/g
- Erhöhung der Einstreumenge um ca. 10 % (von 192 g auf 213 g)

Die Alterungsversuche mit frisch gebranntem Stuckgips aus dem Heißgutsilo wurden an der Nassproduktionsstelle der Produktionslinie in einem Vormischer mit anschließender Heilzeitschnecke durchgeführt [58]. Außerdem wurde in einem Gipskartonplattenwerk ein analoger Alterungsvers mit frisch gebranntem Stuckgips in einem Vormischer, aber mit anschließendem Heilzeitband durchgeführt [59].

An der Nassproduktionsanlage zur Herstellung von Gipsfaserplatten wurden zunächst Versuche zur Optimierung der erforderlichen Wassermenge im Vormischer durchgeführt. Bei insgesamt neun Versuchen wurde die Wassermenge im Vormischer von 1,0 l/min bis 6,0 l/min bei gleichbleibender Stuckgipsmenge von 8000 kg/h variiert. Ab einer Zugabemenge von 3,0 l/min (2,3 % bezogen auf Stuckgips) Vormischerwasser (VM-Wasser) kam es zur Dihydratbildung und an der Plattenanlage traten dann Qualitätsprobleme auf.

Bei der Eindüsung des Vormischer-Wassers wurden neben dem A-III Abbau die folgenden Veränderungen gegenüber der unbehandelten Probe (Entnahmepunkt: Bandwaage) festgestellt:

- Zunahme des Kristallwassergehaltes durch den Abbau von Anhydrit III (beispielsweise bei 3,0 l/min VM-Wasser um 0,2...0,4 %)
- Erhöhung der Einstreumenge (beispielsweise bei 2,5 l/min VM-Wasser um ca. 10 g)

- Verlängerung der Versteifungszeiten (bei 1,5 l/min VM-Wasser z.B. um 3...5 Minuten)
- Erniedrigung der spezifischen Oberfläche (BET-Wert) mit zunehmender VM-Wassermenge (beispielsweise bei 3,0 l/min VM-Wasser von 6,87 auf 3,80 m<sup>2</sup>/g)

Die Desintegrationsprüfung zeigte, dass die mit VM-Wasser gealterten Proben (Verringerung des BET-Wertes nach der Desintegration von 7,84 m<sup>2</sup>/g auf 5,16 m<sup>2</sup>/g) eine höhere Kornstabilität aufweisen als die unbehandelten Stuckgipsproben (Entnahmestelle: Bandwaage).

Die REM-Aufnahmen belegen, dass im Stuckgips nach der Alterung mit VM-Wasser teilweise eine verstärkte Agglomeration stattfindet (Fein- und Mittelkorn untereinander sowie Feinpartikel an der Oberfläche vom Grobkorn).

Die oben aufgeführten Ergebnisse (Befeuchtung mittels Vormischer) fanden auch an einer zweiten Produktionslinie ihre Bestätigung:

- Anstieg des Kristallwasser-Wertes um ca. 0,4-05 %
- Erhöhung der Einstreumenge von 152 auf 179 g
- Verlängerung der Versteifungszeiten
- Erniedrigung der spezifischen Oberfläche (nach BET-Methode) von 5,60 auf 3,71 m<sup>2</sup>/g
- bessere Kornstabilität

Auch hier zeigten die REM-Aufnahmen eine verstärkte Agglomeration der Gipspartikel.

## VIII. Zusammenfassung

### Problem und Zielstellung

Voraussetzung für die Verfestigung von Stuckgipsen (Calciumsulfatbindemittel auf der Basis von Halbhydrat in der  $\beta$  – Form mit geringen Anteilen an Anhydrit III) ist deren Hydratation. Chemisch gesehen kommt es dabei im Anmachwasser zur Umwandlung von Calciumsulfat-Halbhydrat zu Calciumsulfat-Dihydrat (Gips). Auf Grund der ca. 4fach größeren Löslichkeit des Halbhydrats entsteht infolge der Hydratationsreaktion eine bezüglich Dihydrat übersättigte Lösung, aus der der Gips in Form nadelförmiger Kristalle 'ausfällt'. Durch Verzahnung und mechanisches Verwachsen der Gipskristalle entsteht letztlich ein festes Gefüge.

Vor der eigentlichen Auflösung des Calciumsulfat-Halbhydrats beobachtet man einen mehr oder weniger ausgeprägten Teilchenzerfall der Stuckgipspartikel im Wasser („Würfelzucker-Effekt“). Bei diesem Kornzerfall entstehen kleinere Stuckgips-Kristallite. Diese plötzliche Vergrößerung der Oberfläche der festen Phase hat negative Auswirkungen für die Verarbeitung des Bindemittelbreis:

- die unerwünschte Erhöhung des Wasserbedarfs zur Erzielung der erforderlichen Konsistenz bei der Fertigung von Gipsbauelementen führt zu einem erhöhten Energieverbrauch beim Trocknungsprozess;
- die besonders feinen Stuckgips-Kristallite verursachen ein schnelleres 'Zusetzen' des Filzbandes bei der Herstellung von Gipsfaserplatten nach dem Flow-on-Wickelwalzenverfahren mit Vakuum-Entwässerung und führen so zu Problemen im Produktionsprozeß und in der Produktqualität.

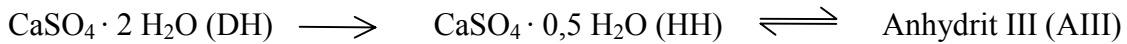
Dieser Kornzerfall, der sich als hygro-mechanische Teilcheninstabilität artikuliert, ist somit insbesondere bei der Herstellung von Gipsbau- und Gipsfaserplatten ein produktivitäts- und qualitätsbestimmender Faktor.

Es ist bekannt, dass sich bei Luftlagerung des Stuckgipses (Alterung) oder durch Zugabe von Salzen zum Rohgips vor dem Brennprozeß (Aridisierung) die Verarbeitungseigenschaften von Stuckgipsen stabilisieren lassen.

Ziel dieser Arbeit war es, die hygro-mechanische Instabilität von Stuckgips detailliert zu beschreiben und mögliche Zusammenhänge mit Aridisierung und 'Alterung' aufzuzeigen. Ferner galt es Abhängigkeiten des Kornzerfalls von verschiedenen Einflussfaktoren darzustellen sowie dadurch bedingten Auswirkung zu minimieren.

## Kornzerfall

Bei der Bindemittelproduktion entstehen aus Gips durch ausreichende Wärmezufuhr wasserärmere und/oder wasserfreie Phasen des Calciumsulfats. Für die Herstellung von Stuckgips sind dabei folgende Umwandlungen von praktischer Bedeutung:



Das Mineral Gips zeichnet sich durch eine ausgesprochene Schichtstruktur mit perfekter Spaltbarkeit aus. Die Schichtpakete werden durch die Wasserstoffbrückenbindungen des Kristallwassers zusammengehalten.

Der Phasenübergang vom Dihydrat zum Halbhydrat ist mit einem deutlichen Gitterumbau verbunden. Durch die kristallographische Scherung beim Phasenübergang entstehen größere Spannungen in den Kristalliten, die vielfach zu Schwachstellen (Rissen und Stufen) im Korn führen. Das verbleibende Kristallwasser ist beim Halbhydrat nunmehr schlauchförmig (Wasserkanäle) zwischen Calcium- und Sulfationen eingebettet.

Die Übergangsreaktion des Halbhydrats in Anhydrit III zeichnet sich durch keine gravierenden Änderungen der Kristallstruktur aus. Hervorzuheben ist, daß die schlauchförmigen Strukturelemente, allerdings in leicht deformierter Form und jetzt (fast) vollständig 'wasserfrei', erhalten bleiben.

Außerdem verursacht das entweichende Hydratwasser Risse und Krater auf der Partikeloberfläche.

Kommt es zu einem ausgeprägten Zerfall der Körner beim Kontakt mit Wasser, so spricht man von einer hygro-mechanischen Instabilität des Stuckgipses.

Die im Rahmen dieser Arbeit zum Kornzerfall erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Durch Anwendung der Elektronenmikroskopie wurden die bei der thermischen Entwässerung entstehenden Oberflächendefekte beispielhaft an Marienglas visualisiert. Mit Hilfe der Raster-Kraft-Mikroskopie wurde erstmalig die Topologie von derartigen Kristalliten vor und nach der Entwässerung aufgenommen. Es wurde nachgewiesen, dass die sich ausbildenden Strukturdefekte (Risse und Krater) zu einer drastischen Erhöhung der spezifischen Oberfläche (nach BET) führen und wesentlichen Einfluß auf den Kornzerfall des Stuckgipses haben.

2. Für die Charakterisierung des Kornzerfalls wurden drei verschiedene Prüfmethoden entwickelt und zur Anwendung gebracht:

- Dispergierung
- Desintegrierung 1 mittels IKA-Rührer
- Desintegrierung 2 mittels ULTRA-TURRAX Rührer

Zur quantitativen Beurteilung des Kornzerfalls wurden die Oberflächenparameter (Blaine- und BET-Oberfläche) und der D 50-Wert aus der Körnungsanalyse der betrachteten Substanz verwendet.

3. Zur Quantifizierung des Kornzerfalls wurden als Kriterien der 'Zerfallsfaktor' und das 'Zerfallsvermögen' definiert:

- Der 'Zerfallsfaktor' berechnet sich als Quotient der spezifischen Oberfläche der Stuckgipspartikel nach der Kornzerfallprüfung zur spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials (Stuckgips).
- Das 'Zerfallsvermögen' berechnet sich auf Basis einer modifizierten Formel von WEILER:

$$ZV \quad [\%] \quad = \quad \frac{D_{50}^{Orig} - D_{50}^{Disp}}{D_{50}^{Orig}} \quad \cdot 100$$

Es charakterisiert die prozentuale Partikelgrößenabnahme im Stuckgips durch den Kornzerfall.

Stuckgipse werden als weitgehend stabil bezeichnet, wenn der nach der Blaine-Oberfläche berechnete Zerfallsfaktor dem Wert „1“ möglichst nahe kommt (1,00... 1,20) und das aus den D 50-Werten berechneten Zerfallsvermögen im Bereich 0... 15 % variiert.

4. Es wurde gezeigt, dass Stuckgipse die aus Rohstoffen unterschiedlicher Lagerstätten hergestellt wurden, einen unterschiedlichen Kornzerfall aufweisen. Ein aus Dihydrat mit schichtartiger Kornstruktur (Naturgips 1) hergestellter Stuckgips neigt viel stärker zum Kornzerfall als ein aus Dihydrat mit kompakter Kornstruktur (Naturgips 2) hergestellter Stuckgips.
5. Die Laborversuche haben ergeben, dass die Kornstabilität um so schlechter ist, je stärker das Ausgangsmaterial entwässert wurde. Somit charakterisiert der A III – Gehalt eines Stuckgipses indirekt dessen Kornstabilität.

## Stuckgipsalterung

Erbrannter Stuckgips enthält neben Halbhydrat auch geringere Anteile an Anhydrit III. Im Ergebnis des Brennprozesses kommt es zu einer enormen Zunahme der Partikeloberfläche, da das entweichende Kristallwasser zu einer Vielzahl von tiefen Rissen und kraterähnlichen Gebilden führt. Die Entstehung der 'unbesetzten Wasserschläuche', die mit der Bildung des Anhydrit III verbunden ist, verstärkt die Oberflächenvergrößerung während des Brennprozesses.

Die geringen kristallographischen Unterschiede zwischen A III und HH sind ursächlich für die überaus große Affinität des AIII zu Wasser. Dadurch ist das A III sogar in der Lage Wassermoleküle aus der Luft aufzunehmen und in die unbesetzten Positionen der 'Wasserschläuche' einzubauen. Durch diese topotaktische Reaktion entsteht Halbhydrat. Der Abbau des A III – Gehaltes im Stuckgips durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit verläuft zügig und ist mit deutlichen Eigenschaftsänderungen (Wasseranspruch, Versteifungszeiten) verbunden. Diesen Prozeß des Übergangs eines Stuckgipses zu relativ stabilen Verarbeitungseigenschaften bezeichnet man als 'Alterung'.

Dabei unterscheidet man natürliche und künstliche Alterung. Wird der A III – Gehalt im Stuckgips durch Zugabe von Wasser / Wasserdampf während bzw. kurz nach der Brennprozeß reduziert, so spricht man von 'künstlicher' Alterung. Bei der natürlichen Alterung erfolgt die Eigenschaftsstabilisierung durch Einwirkung der Umgebungsbedingungen über einen mehr oder minder langen Zeitraum.

Über den Prozeß der Stuckgipsalterung wurden folgende Erkenntnisse erlangt:

6. Bereits bei einer kurzzeitigen Einwirkung von Luftfeuchtigkeit kommt es zu Gewichtszunahmen bis maximal ca. 2 %. Dies führt zur vollständigen Umwandlung des Anhydrit III in Halbhydrat. Dabei kommt es zu einer starken Verringerung der spezifischen Oberfläche (nach BET) und Stabilisierung der Verarbeitungseigenschaften.
7. Beide in dieser Arbeit angewandten Verfahren zur Stuckgipsalterung (künstliche Alterung und natürliche Alterung) haben zu einer Verbesserung der hygro-mechanischen Stabilität des Stuckgipses geführt. Dieser Effekt ist bei der natürlichen Alterung stärker ausgeprägt als bei der künstlichen.

8. Mittels Elektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass es durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit nicht nur zum A III – Abbau, sondern auch zur Ausbildung von Dihydratkristallen auf der Partikeloberfläche kommt. Das 'Ausheilen' der Risse durch Überdeckung mit Gipsneubildungen infolge der 'Alterung' vermindert die Anzahl der Schwachstellen im Stuckgipskorn und führt daher zu einer Verbesserung von dessen hygro-mechanischer Stabilität.
9. Eine verbesserte Kornstabilität lässt sich durch sofortige künstlichen Alterung eines noch warmen Stuckgipses (über 60 °C, besser ca. 80 °C) erzielen.
10. Der Prozeß der Stuckgipsalterung wurde auch mittels kalorimetrischer Messungen indirekt charakterisiert. Hier kommt es zu einer deutlichen Verringerung des 1. Peaks der DCA, der im Zusammenhang mit dem Kornzerfall steht.

## **Aridisierung**

Aridisierung ist eine Möglichkeit der Erzielung relativ stabiler Stuckgipseigenschaften. Dazu wird dem Rohgips vor dem Brennen ein hygroskopisches Salz in einer Menge von etwa 0,2 % zugesetzt. Praktikabel ist das Besprühen des Ausgangsgips mit einer wässrigen Salzlösung. Im Ergebnis des Brennprozesses erhält man Stuckgipskörner, die teilweise mit einem Salzfilm überzogen sind. Es ist davon auszugehen, dass durch die Hygroskopizität des Salzes Feuchtigkeit oberflächlich gebunden bleibt. Dadurch wird eine A III – Bildung im Niedertemperaturbereich vermieden bzw. vermindert oder es kommt zur sofortigen Reaktionsumkehr zum Halbhydrat. Die Feuchteadsorption des Salzes soll mit der Entstehung von Dihydratkeimen auf der Kornoberfläche verbunden sein.

Meine Erkenntnisse zur Aridisierung sind nachfolgend aufgeführt:

11. Erwartungsgemäß führte die Aridisierung mit Calciumchloridlösungen zu stabilen Verarbeitungseigenschaften der Stuckgipse. Diese sind auf verringerte spezifische Oberflächen und höhere Einstreumengen zurückzuführen.
12. Mittels Elektronenmikroskopie wurde nachgewiesen, dass durch Aridisierung vergleichsweise weniger texturierte Stuckgipskörner entstehen. Ihre Oberflächen waren teilweise mit Gipsneubildungen bedeckt.



13. Durch Aridisierung der Rohgipse (32-prozentige  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, Zugabemenge 0,1 Gew. %) verringert sich die Kornzerfallsneigung der Stuckgipse. An einem untersuchten unaridisierten Stuckgips wurde ein Zerfallsfaktor auf Basis der Blaine-Oberfläche von 2,69 (Zerfallsvermögen = 82,0 %) bestimmt. Durch Aridisierung veränderte sich dieser auf 1,66 (Zerfallsvermögen = 53,3 %).
14. Spezielle Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Kombination aus Aridisierung und natürlicher Alterung zur einer besonders effektiven Verringerung des Kornzerfalls von Stuckgips führt. Durch Aridisierung und natürliche Alterung wurde für einen Stuckgips ein nach der Blaine-Oberfläche berechneter Zerfallsfaktor von 1,17 (Zerfallsvermögen = 18,6 %) erreicht, der unbehandelte Stuckgips hingegen wies deutlich schlechtere Kennwerte auf: Zerfallsfaktor 2,69 und Zerfallsvermögen = 82,0 %.

### **Umsetzung der erhaltenen Erkenntnisse im Produktionsprozeß**

Die im Labormaßstab erhaltenen Erkenntnisse fanden bei einem im Produktionsprozeß betriebenen Gipskocher der Firma Knauf ihre Bestätigung.

15. Durch Aridisierung der Ausgangsmischung mit einer Calciumchloridlösung vor dem Brennen in einem diskontinuierlich betriebenen Gipskocher sowie durch künstliche Alterung des erhaltenen Stuckgipses vor dem Weiterverarbeitungsprozess konnte eine deutlich verbesserte Kornstabilität erzielt werden. Gleichzeitig zeichnet sich dieser so erhaltene Stuckgips durch weitere günstige Kennwerte aus: hohe Einstreumenge (geringer Wasserbedarf) und längere Versteifungszeiten.
16. Ferner wurde im Produktionsprozeß festgestellt, dass eine verbesserte Stabilität der Stuckgipsqualität auf verschiedene Weise erreicht werden kann:
  - durch die Senkung der Ablasstemperatur des Stuckgipses aus dem Gipskocher;
  - durch eine Verweilzeit des Stuckgipses in der Gipskühlbucht;
  - durch eine geringere thermische Belastung des Stuckgipses im Gipskühler.

### **Ausblick**

17. Weiterführende Untersuchungen sollten sich mit den Auswirkungen anderer Stoffe bzw. Stoffkombinationen (z.B. siliciumorganische Produkte und deren Kombination mit leichtlöslicher Salze) auf die hygro-mechanische Stabilität und auf den Hydratationsvor-

gang sowie auf die Festigkeitseigenschaften des Stuckgipses befassen. Dabei sollte die Behandlung des Ausgangsgipses (Dihydrat) mit dem Zusatzmittel vor der Entwässerung erfolgen.

Von Interesse ist außerdem, ob sich auch in anderen Brennaggregaten (z.B. Drehofen) Verbesserungen der hygro-mechanischen Stabilität von Stuckgipsen erzielen lassen.

## IX. Literaturverzeichnis

1. Wirsching F., *Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 12, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**, 290.
2. Deer W. A., Howie R. A., Zussmann J., *Rock-Forming Minerals*, Vol. 5, Non-Silicates, Longmans, Green and Co Ltd., 2. Aufl., **1963**, 202.
3. Wirsching F., *Chemische Technologie*, Band 3 Gips, Carl Hanser Verlag München Wien, **1983**, 262.
4. Stark J., Krug H., *Baustoffpraktikum Band 2: Bindemittel und Beton*, Schriftenreihe des F.A. Finger-Instituts für Baustoffkunde, Weimar, **2000**, 53.
5. *Gips-Datenbuch*, 1. Aufl., Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V., Darmstadt **1995**, 9-10.
6. Informations-Unterlagen, Gebrüder Knauf Westdeutsche Gipswerke, Iphofen, **1998**.
7. Wirsching F., *Chemische Technologie*, Band 3 Gips, Carl Hanser Verlag München Wien, **1983**, 263.
8. Wirsching F., *Chemische Technologie*, Band 3 Gips, Carl Hanser Verlag München Wien, **1983**, 264.
9. Hummel H.-U., „Im Labyrinth der Gipsphasen“, *Irrwege für Kristallographen – Zielpfade für Stukkateure*, Vortragsmaterial, **1999**, 1-9.
10. Oetzel M., *Untersuchungen der Phasenbeziehungen im System  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$* , Dissertation, RWTH Aachen, **1999**.
11. Bezou C., Nonat A., Mutin J.-C., Christensen A.N., Lehmann M. S., *Investigation of the Crystal Structure of  $\gamma\text{-CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CaSO}_4\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$  by Powder Diffraction Methods*, J. Solid State Chem. 117, **1995**, 165-176.
12. Hummel, H.-U., Abdussaljamow B., Fischer H.-B., Stark J., *Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat*, Weimar, 14. ibausil, Tagungsband 1., **2000**, 0067-0088.
13. Hummel, H.-U., Abdussaljamow B., Fischer H.-B., Stark J., *Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat*, Teil 1, Zement-Kalk-Gips, 54-**2001**-5, 272-279.
14. Hummel, H.-U., Abdussaljamow B., Fischer H.-B., Stark J., *Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat*, Teil 2, Zement-Kalk-Gips, 54-**2001**-8, 458-465.

15. Wirsching F., *Chemische Technologie*, Band 3 Gips, Carl Hanser Verlag München Wien, **1983**, 266.
16. Wirsching F., *Die Anwendung neuerer Analysenverfahren zur Charakterisierung von Gipsen*, Vortrag Eurogypsumkongreß Salzburg, **1987**, 2-7.
17. Henning O., *Naturwissenschaftliches Grundwissen für Ingenieure des Bauwesens*, Band 1, Chemie im Bauwesen, Verlag für Bauwesen, Berlin, **1977**, 1-160.
18. Lüssi H., Zusätze zu Gipsmischungen, Literatur-Recherche, Schlieren, **1975**.
19. H.-B. Fischer, O. Henning, Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen der Versteifung und elektrischen Leitfähigkeit von Gipsmischungen mit Zusätzen, Zement-Kalk-Gips, Nr. 8, **1994**, 452-455.
20. Koslowski Th., Ludwig U., *Zum Einfluß von Zusätzen bei der Herstellung und Anwendung von Baugipsen*, Zement-Kalk-Gips, Nr. 5, **1999**, 274-286.
21. Wirsching F., *Die Anwendung neuerer Analysenverfahren zur Charakterisierung von Gipsen*, Vortrag Eurogypsumkongreß Salzburg, **1987**, 2-7.
22. Weiler J.-C., *Teilchenzerfall von Gips-Halbhydrat-Körnern beim Kontakt mit Wasser*, Vortrag Eurogypsumkongreß Salzburg, **1987**, 1-7.
23. Lane M. K., *Disintegration of plaster particles in water*, Rock Products, 71, **1968**, Nr. 3, 60-63, 108.
24. Weiler J.-C., *Teilchenzerfall von Gips-Halbhydrat-Körnern beim Kontakt mit Wasser*, Vortrag Eurogypsumkongreß Salzburg, **1987**.
25. Setoyama K., Takahashi S., *Disintegration of calcium sulfate hemihydrate particles in water*, Gypsum and Line, 153, **1978**, 11-15.
26. Lane M. K., *Disintegration of plaster particles in water*, Rock Products, 71, **1968**, Nr. 3 und Nr. 4.
27. Wirsching F., *Die Anwendung neuerer Analysenverfahren zur Charakterisierung von Gipsen*, Vortrag Eurogypsumkongreß Salzburg, **1987**.
28. Wirsching F., *Die Anwendung neuerer Analysenverfahren zur Charakterisierung von Gipsen*, Zement-Kalk-Gips, Nr. 4, **1987**, 214.
29. Wirsching F., *Die Anwendung neuerer Analysenverfahren zur Charakterisierung von Gipsen*, Zement-Kalk-Gips, Nr. 4, **1987**, 215-216.
30. Smith F. H., *Ageing of calcium sulfate hemihydrate*, Nature, 198, **1963**, 1055-1056.
31. Lane M. K., Summerfield J. M., *Effect of particle size of plaster on strength development of foamed casts*, American Ceram. Society, Bull., 54, **1975**, Nr. 3, 291-294, 303.

32. Setoyama K., Takahashi S., *Particle disintegration in water of calcium sulfate hemihydrate prepared from chemical gypsum*, Gypsum and Lime, 187, **1983**, 67-70.
33. Takahashi S. Setoyama K., *SEM Observation of  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>-Hemihydrate Particles*, Gypsum and Lime, Nr. 220, **1989**.
34. Shchukin E. D., Amelina E. A., *Bridging of Crystals in Prozess of Hydratation Hardening of Gypsum*, Hydratation and Setting of Cements, RILEM, E & FN Spon, London, **1992**.
35. Fischer H.-B., *Zum Altern von Gipsbindemitteln*, unveröffentlichter Vortragsmaterial 14. ibausil, Weimar, **2000**.
36. Fischer H.-B., Vtorov B., Hummel H.-U., Abdussaljamow B., Stark J., *Izmenenije svojstv stroitelnogo gipsa v uslovijah otkritogo hranenija*, In: Povishenije effektivnosti proizvodstva i primenenija gipsovih materialv i izdelij, Moskva, **2002**.
37. Backasch F., *Zur Alterung von Mehrphasengipsbindern*, Diplomarbeit, Bauhaus-Universität Weimar, **2001**.
38. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 8, 113, München Berlin, **1957**.
39. Steiger M., Dannecker W., *Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen*, Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, **1995**, 115-128.
40. Stark J., Krug H., *Baustoffpraktikum Band 1: Bindemittel und Beton*, Schriftenreihe des F.A. Finger-Instituts für Baustoffkunde, Weimar, **2000**.
41. Stark J., Krug H., *Baustoffpraktikum Band 2: Bindemittel und Beton*, Schriftenreihe des F.A. Finger-Instituts für Baustoffkunde, Weimar, **2000**.
42. Stark J., Krug H., *Baustoffpraktikum Band 3: Bindemittel und Beton*, Schriftenreihe des F.A. Finger-Instituts für Baustoffkunde, Weimar, **2000**.
43. Knauf, *Interne Prüf und Testmethoden*, FEQ-Platten, Forschung und Entwicklung, **1998**.
44. Bedienungsanleitung der Vakuum-Bedampfungsanlage *SI50B Sputter-Coater* der Firma Edwards.
45. Möser B., Stark J., *ESEM-FEG: Ein neues Rasterelektronenmikroskop für die Baustoff-Forschung*, Zement-Kalk-Gips, 52-**1999**-4, 212-221.
46. Meyer E., Heinzelmann H., *Scanning Force Microscopy, Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer Series in Surface Science 28, Springer Verlag, **1992**, 99-149.
47. Hummel, H.-U., Abdussaljamow B., Fischer H.-B., Stark J., *Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat*, Weimar, 14. ibausil, Tagungsband 1., **2000**, 0067-0088.

48. Interne Informations-Unterlagen, Forschung und Entwicklung, Gebrüder Knauf Westdeutsche Gipswerke, Iphofen.
49. Informationsmaterial der Gebr. Pfeiffer AG, *Der Pfeiffer-Gipskocher GK*, Kaiserslautern.
50. Abdussaljamow B., *Zeitabhängige Qualitätskontrolle vom Gips im Chargenkocher von Satteldorf*, interner Arbeitsbericht 21/00, KNAUF Abt.: FEQ-Platten, Iphofen, **2000**, 1-12.
51. Abdussaljamow B., *Versuche zur Senkung der Ablasstemperatur vom Chargenkocher im Werk Satteldorf*, interner Arbeitsbericht 36/00, KNAUF Abt.: FEQ-Platten, Iphofen, **2000**, 1-24.
52. Abdussaljamow B., *Einfluss der Gipskühlbucht und vom Gipskühler auf die Stuckgipsqualität*, interner Arbeitsbericht 29/01, KNAUF Abt.: FEQ-Platten, Iphofen, **2001**, 1-83.
53. Burek H.-G., Leidner G., *Vom Kalkstein zur Rauchgasentschwefelung über die REA-Gipscalcinierung zu hochwertigen Gipsprodukten*, Zement-Kalk-Gips, 52-**1999**-02, 98-102.
54. Abdussaljamow B., *Optimale Nutzung der Gipskühlbucht im Werk Satteldorf (Verbesserungsvorschlag)*, interne Mitteilung 03/01, Knauf Gips KG Satteldorf, **2001**, 1-6.
55. Martin J., *Hydrophobierung von imprägnierten Gipsbauplatten (GKBI/GKFI)*, interner Arbeitsbericht 71/99, KNAUF Abt.: FEQ-Platten, Iphofen, **1999**, 1-7.
56. Abdussaljamow B., *Luftrohrleitungen der Anlage im Gipswerk Satteldorf*, interne Mitteilung 04/01, Knauf Gips KG Satteldorf, **2001**, 1-6.
57. Abdussaljamow B., Grebner G., *Vorversuche zur künstlichen Alterung von Gips / Einsatz Vormischer im Werk Satteldorf*, interner Arbeitsbericht 82/99, KNAUF Abt.: FEQ-Platten, Iphofen, **1999**, 1-7.
58. Abdussaljamow B., *Vormischerversuch in Satteldorf*, interner Arbeitsbericht 53/00, KNAUF Abt.: FEQ-Platten, Iphofen, **2000**, 1-20.
59. Abdussaljamow B., *Vormischerversuch mit Kochergips im GBP-Werk Rottleberode*, interner Arbeitsbericht 60/00, KNAUF Abt.: FEQ-Platten, Iphofen, **2000**, 1-14.
60. Abdussaljamow B., *Untersuchungen der Stuckgipsqualität nach Heißgutsilo im Werk Satteldorf*, interne Mitteilung 01/01, Knauf Gips KG Satteldorf, **2001**, 1-8.
61. Abdussaljamow B., *Untersuchungen der Rohgipsqualität im Gipswerk Satteldorf*, interne Mitteilung 02/01, Knauf Gips KG Satteldorf, **2001**, 1-4.
62. Stark U., *Granulometrische Charakterisierung feindisperser Schüttgüter des Bauwesens, Gipse. Fallstudienreihe*, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, Professur Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung, Weimar, **1997**.

63. Stark U., Fischer H.-B., *Ermittlung des Kornzerfalls von Stuckgips mittels Korngrößenanalyse*, Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, **2001**.
64. Hummel H.-U., „*Im Labyrinth der Gipsphasen*“, *Irrwege für Kristallographen – Zielpfade für Stukkateure*, Vortragsmaterial, **1999**, 1-9.
65. Volkart K., *Bauen mit Gips*, Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V., 11. überarbeitete Aufl., Darmstadt **1986**, 23.
66. Pedersen B. F., Semmingsen D., *Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* ; Acta Crystallogr., Band 38, **1982**, 1074-1077.
67. Kuzel H.-J., *Hydratationswärmen von  $\alpha$ -Calciumsulfaten*, Neues Jahrbuch Miner. Abh., Stuttgart, **1987**, 155-174.
68. Knauf A. N., Schwiete H. E., *Gips - Alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse*, Merzig, **1969**.
69. Fischer H.-B., Gathemann B., Hill M., *Möglichkeiten der Darstellung von Gipskristallen*, Wiss, Zeits. der HAB Weimar, 42-**1996**-4/5, 101-106.

### Eigene Veröffentlichungen zum Thema

- (1) Hummel, H.-U., Abdussaljamow B., Fischer H.-B., Stark J., *Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat*, Weimar, 14. ibausil, Tagungsband 1., **2000**, 0067-0088.
- (2) Wingender J., Abdussaljamow B., Hiller W., Hummel H.-U., *AFM as Analytical Tool for Building Materials*, Materials Week, Frankfurt, **2000**.
- (3) Hummel, H.-U., Abdussaljamow B., Fischer H.-B., Stark J., *Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat*, Teil 1, Zement-Kalk-Gips, 54-**2001**-5, 272-279.
- (4) Hummel, H.-U., Abdussaljamow B., Fischer H.-B., Stark J., *Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat*, Teil 2, Zement-Kalk-Gips, 54-**2001**-8, 458-465.
- (5) Fischer H.-B., Vtorov B., Hummel H.-U., Abdussaljamow B., Stark J., *Izmenenije svojstv stroitel'nogo gipsa v uslovijah otkritogo hranenija*, In: Povishenije effektivnosti proizvodstva i primenenija gipsovih materialov i izdelij, Moskva, **2002**.